

# BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



REC'D 04 FEB 2004

WIPO

PCT

## Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

**Aktenzeichen:**

102 61 109.2 ✓

**Anmeldetag:**

20. Dezember 2002 ✓

**Anmelder/Inhaber:**

Basell Polyolefine GmbH, Wesseling/DE

**Bezeichnung:**

Monocyclopentadienylkomplexe

**IPC:**

C 07 F, C 08 F

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 11. Dezember 2003  
Deutsches Patent- und Markenamt  
Der Präsident  
Im Auftrag

Ebert

**PRIORITY  
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

## Monocyclopentadienylkomplexe

### Beschreibung

5 Die vorliegende Erfindung betrifft Monocyclopentadienylkomplexe, in welchen das Cyclopentadienyl-System mindestens ein über eine spezifische Brücke gebundenes unsubstituiertes, substituiertes oder kondensiertes, heteroaromatisches Ringsystem trägt und ein Katalysatorsystem enthaltend mindestens einen der Monocyclopentadienylkomplexe, sowie Verfahren zu deren Herstellung.

10

Außerdem betrifft die Erfindung die Verwendung des Katalysatorsystems zur Polymerisation oder Copolymerisation von Olefinen und ein Verfahren zur Herstellung von Polyolefinen durch Polymerisation oder Copolymerisation von Olefinen in Gegenwart des Katalysatorsystems und damit erhältliche Polymere.

15

Viele der Katalysatoren, die zur Polymerisation von  $\alpha$ -Olefinen eingesetzt werden, basieren auf immobilisierten Chromoxiden (siehe z. B. Kirk-Othmer, „Encyclopedia of Chemical Technology“, 1981, Vol.16, S. 402). Diese ergeben i. a. Ethylenhomo- und Copolymere mit hohen Molekulargewichten, sind jedoch relativ unempfindlich gegenüber Wasserstoff und erlauben somit keine einfache Kontrolle des Molekulargewichts. Demgegenüber läßt sich durch Verwendung von Bis(cyclopentadienyl)- (US 3,709,853), Bis(indenyl)- oder Bis(fluorenyl)chrom (US 4,015,059), das auf einem anorganischen, oxidischen Träger aufgebracht ist, das Molekulargewicht von Polyethylen durch Zugabe von Wasserstoff einfach steuern.

20

25 Wie bei den Ziegler-Natta-Systemen, ist man auch bei den Chromverbindungen seit kurzem auf der Suche nach Katalysatorsystemen mit einem einheitlich definierten, aktiven Zentrum, sogenannten Single-Site-Katalysatoren. Durch gezielte Variation des Ligandgerüstes sollen Aktivität, Copolymerisationsverhalten des Katalysators und die Eigenschaften der so erhaltenen Polymeren einfach verändert werden können.

30

So werden in EP 0742 046 die sogenannten constrained geometry Komplexe der 6. Nebengruppe, ein spezielles Verfahren zu ihrer Darstellung (via Metalltetraamiden), sowie ein Verfahren zur Herstellung eines Polyolefins in Anwesenheit solcher Katalysatoren beansprucht. Polymerisationsbeispiele sind nicht enthalten. Das Ligandgerüst besteht aus einem anionischen Donor, der mit einem Cyclopentadienylrest verknüpft ist.

35

Von K. H. Theopold et al. wird in Organomet. 1996, 15, 5284-5286, ein analoger  $\{[(\text{Tert. Butyl-amido})\text{dimethylsilyl}]\{(\text{tetramethylcyclopentadienyl})\}\text{chromchlorid}$  Komplex für die Polymerisation von Olefinen beschrieben. Dieser Komplex polymerisiert selektiv Ethylen. Weder Comonomere, wie z.B. Hexen werden eingebaut, noch kann Propen polymerisiert werden.

40

Dieser Nachteil kann durch Verwendung von strukturell ähnlichen Systemen überwunden werden. So beschreibt DE 197 10615 Donorligand-substituierten Monocyclopentadienylchrom-Verbindungen mit denen z.B. auch Propen polymerisiert werden kann. Der Donor ist hierin aus der 15. Gruppe und neutral. Der Donor ist über ein  $(ZR_2)_n$ -Fragment an den Cyclopentadienylring gebunden, wobei R ein Wasserstoff, Alkyl oder Aryl, Z ein Atom der 14. Gruppe und  $n \geq 1$  ist. In DE 196 30 580 werden spezifisch  $Z = \text{Kohlenstoff}$  in Kombination mit einem Aminodonor beansprucht.

In WO 96/13529 werden reduzierte Übergangsmetallkomplexe der Gruppen 4 bis 6 des Periodensystems mit mehrzähligen monoanionischen Liganden beschrieben. Hierzu gehören auch Cyclopentadienylliganden, die eine Donorfunktion enthalten. Die Beispiele beschränken sich auf Titanverbindungen.

Es gibt nun auch Ligandsysteme, in denen die Donorgruppe rigide mit dem Cyclopentadienylrest verknüpft ist. Solche Ligandsysteme und deren Metallkomplexe werden z.B. von P. Jutzi und U. Siemeling in J. Orgmet. Chem. (1995), 500, 175-185, Abschnitt 3 zusammengefasst. M. Enders et. al. beschreiben in Chem. Ber. (1996), 129, 459-463 8-Quinoly-substituierte Cyclopentadienylliganden und deren Titan- und Zirkontrichlorid Komplexe. 2-Picolyl-cyclopentadienyltitantrichlorid in Kombination mit MAO wurde von M. Blais, J. Chien und M. Rausch in Organomet. (1998), 17 (17) 3775-3783 zur Polymerisation von Olefinen eingesetzt.

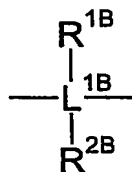
In der WO 01/92346 sind Cyclopentadienylkomplexe der Gruppen 4-6 des Periodensystems der Elemente offenbart, worin an das Cyclopentadienylsystem eine Dihydrocarbyl-Y-Gruppe gebunden ist, worin Y ein Element der Gruppe 14 des Periodensystems der Elemente ist, welche bestimmte Lewisbasen trägt.

Der Erfindung lag die Aufgabe zugrunde weitere Übergangsmetallkomplexe auf der Basis von Cyclopentadienylliganden mit einem verbrückten Donor zu finden, die für die Polymerisation von Olefinen geeignet sind. Des weiteren war die Aufgabe der Erfindung ein günstiges Verfahren zur Herstellung von derartigen Komplexen zu finden.

Demgemäß wurde Monocyclopentadienylkomplexe gefunden, die folgendes Strukturmerkmal der allgemeinen Formel  $(Cp)(-Z-A)_mM$  (I) enthalten, worin die Variablen folgende Bedeutung haben:

Cp ein Cyclopentadienyl-System,

Z eine Brücke zwischen A und Cp der Formel



ist, wobei

$L^{1B}$  unabhängig voneinander Kohlenstoff oder Silizium, bevorzugt Kohlenstoff, bedeutet,

$R^{1B}$   $C_2-C_{20}$ -Alkyl,  $C_2-C_{20}$ -Alkenyl,  $C_6-C_{20}$ -Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest oder  $SiR^{3B}_3$  bedeutet, wobei der organische Reste  $R^{1B}$  auch durch Halogene substituiert sein kann und  $R^{1B}$  und A auch zu einem fünf- oder sechsgliedrigen Ring verbunden sein können,

$R^{2B}$  Wasserstoff,  $C_1-C_{20}$ -Alkyl,  $C_2-C_{20}$ -Alkenyl,  $C_6-C_{20}$ -Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest oder  $SiR^{3B}_3$  bedeutet, wobei der organische Reste  $R^{2B}$  auch durch Halogene substituiert sein kann und  $R^{2B}$  und A auch zu einem fünf- oder sechsgliedrigen Ring verbunden sein können

und

$R^{3B}$  unabhängig voneinander Wasserstoff,  $C_1-C_{20}$ -Alkyl,  $C_2-C_{20}$ -Alkenyl,  $C_6-C_{20}$ -Aryl oder Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest bedeutet und je zwei Reste  $R^{3B}$  auch zu einem fünf- oder sechsgliedrigen Ring verbunden sein können,

A ein unsubstituiertes, substituiertes oder kondensiertes, heteroaromatisches Ringsystem,

M ein Metall ausgewählt aus der Gruppe Titan in der Oxidationsstufe 3, Vanadium, Chrom, Molybdän und Wolfram und

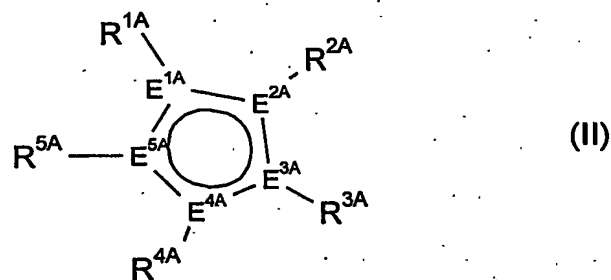
m 1, 2 oder 3 ist.

Weiterhin wurde ein Katalysatorsystem enthaltend die erfindungsgemässen Monocyclopentadienylkomplexe, die Verwendung der Monocyclopentadienylkomplexe oder des Katalysatorsystems zur Polymerisation oder Copolymerisation von Olefinen und ein Verfahren zur Herstellung von Polyolefinen durch Polymerisation oder Copolymerisation von Olefinen in Gegenwart des Monocyclopentadienylkomplexes oder des Katalysatorsystems und daraus erhältliche Polymere gefunden.

Die erfindungsgemässen Monocyclopentadienylkomplexe enthalten das Strukturelement der allgemeinen Formel  $(Cp)(-Z-A)_mM(I)$ , wobei die Variablen die obige Bedeutung besitzen. An das Metallatom M können daher durchaus noch weitere Liganden gebunden sein. Die Anzahl weiterer Liganden hängt beispielsweise von der Oxidationsstufe des Metallatoms ab. Als Liganden kommen nicht weitere Cyclopentadienyl-Systeme in Frage. Geeignet sind mono- und dianionische Liganden wie sie beispielsweise für X beschrieben sind. Zusätzlich können auch noch Lewis-

basen wie beispielsweise Amine, Ether, Ketone, Aldehyde, Ester, Sulfide oder Phosphine an das Metallzentrum M gebunden sein.

Cp ist ein Cyclopentadienyl-System, welches beliebig substituiert und/oder mit ein oder mehreren aromatischen, aliphatischen, heterocyclischen oder auch heteroaromatischen Ringen kondensiert sein kann, wobei 1, 2 oder 3 Substituenten, bevorzugt 1 Substituent von der Gruppe -Z-A, gebildet wird. Das Cyclopentadienyl-Grundgerüst selbst ist ein C<sub>5</sub>-Ringsystem mit 6  $\pi$ -Elektronen, wobei eines der Kohlenstoffatome auch durch Stickstoff oder Phosphor, bevorzugt Phosphor ersetzt sein kann. Bevorzugt werden C<sub>5</sub>-Ringsysteme ohne Ersatz durch ein Heteroatom verwendet. An dieses Cyclopentadienyl-Grundgerüst kann beispielsweise ein Heteroaromat, welcher mindestens ein Atom der Gruppe N, P, O oder S enthält oder ein Aromat ankondensiert sein. Ankondensiert bedeutet hierin, dass der Heterocyclus und das Cyclopentadienyl-Grundgerüst zwei Atome, bevorzugt Kohlenstoffatome gemeinsam haben. Bevorzugt sind Cyclopentadienylsysteme Cp der Formel (II)



worin die Variablen folgende Bedeutung besitzen:

- $E^{1A}-E^{5A}$  Kohlenstoff oder maximal ein  $E^{1A}$  bis  $E^{5A}$  Phosphor,
- $R^{1A}-R^{5A}$  unabhängig voneinander Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>-Alkenyl, C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest,  $NR^{6A}_2$ ,  $N(SiR^{6A}_3)_2$ ,  $OR^{6A}$ ,  $OSiR^{6A}_3$ ,  $SiR^{6A}_3$ ,  $BR^{6A}_2$ , wobei die organischen Reste  $R^{1A}-R^{5A}$  auch durch Halogene substituiert sein können und je zwei vicinale Reste  $R^{1A}-R^{5A}$  auch zu einem fünf- oder sechsgliedrigen Ring verbunden sein können, und/oder dass zwei vicinale Reste  $R^{1A}-R^{5A}$  zu einem Heterocyclus verbunden sind, welcher mindestens ein Atom aus der Gruppe N, P, O oder S enthält, wobei 1, 2 oder 3, bevorzugt 1 Substituent  $R^{1A}-R^{5A}$  eine Gruppe -Z-A ist und
- $R^{6A}$  unabhängig voneinander Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>-Alkenyl, C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest und je zwei geminale Reste  $R^{6A}$  auch zu einem fünf- oder sechsgliedrigen Ring verbunden sein können.

In bevorzugten Cyclopentadienylsystemen Cp sind alle  $E^{1A}$  bis  $E^{5A}$  Kohlenstoff.

Zwei vicinale Reste  $R^{1A}$ - $R^{5A}$  können jeweils mit den sie tragenden  $E^{1A}$ - $E^{5A}$ , einen Heterocyclus, bevorzugt Heteroaromaten bilden, welcher mindestens ein Atom aus der Gruppe Stickstoff, Phosphor, Sauerstoff und/oder Schwefel, besonders bevorzugt Stickstoff und/oder Schwefel enthält, wobei die im Heterocyclus, bzw. Heteroaromaten enthaltenen  $E^{1A}$ - $E^{5A}$  bevorzugt Kohlenstoffe sind. Bevorzugt sind Heterocyclen und Heteroaromaten mit einer Ringgrösse von 5 oder 6 Ringatomen. Beispiele für 5-Ring Heterocyclen, welche neben Kohlenstoffatomen ein bis vier Stickstoffatome und/oder ein Schwefel- oder Sauerstoffatom als Ringglieder enthalten können, sind 1,2-Dihydrofuran, Furan, Thiophen, Pyrrol, Isoxazol, 3-Isotiazol, Pyrazol, Oxazol, Thiazol, Imidazol, 1,2,4-Oxadiazol, 1,2,5-Oxadiazol, 1,3,4-Oxadiazol, 1,2,3-Triazol oder 1,2,4-Triazol. Beispiele für 6-gliedrige Heteroarylgruppen, welche ein bis vier Stickstoffatome und/oder ein Phosphoratom enthalten können, sind Pyridin, Phosphabenzol, Pyridazin, Pyrimidin, Pyrazin, 1,3,5-Triazin, 1,2,4-Triazin oder 1,2,3-Triazin. Die 5-Ring und 6-Ring Heterocyclen können hierbei auch durch  $C_1$ - $C_{10}$ -Alkyl,  $C_6$ - $C_{10}$ -Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-10 C-Atomen im Arylrest, Trialkylsilyl oder Halogenen, wie Fluor, Chlor oder Brom, Dialkylamid, Alkylarylamid, Diarylamid, Alkoxy oder Aryloxy substituiert oder mit ein oder mehreren Aromaten oder Heteroaromaten kondensiert sein. Beispiele für benзокondensierte 5-gliedrige Heteroarylgruppen sind Indol, Indazol, Benzofuran, Benzothiophen, Benzothiazol, Benzoxazol oder Benzimidazol. Beispiele für benзокondensierte 6-gliedrige Heteroarylgruppen sind Chroman, Benzopyran, Chinolin, Isochinolin, Cinnolin, Phthalazin, Chinazolin, Chinoxalin, 1,10-Phenanthrolin oder Chinolizin. Bezeichnung und Nummerierung der Heterocyclen wurde aus Lettau, Chemie der Heterocyclen, 1. Auflage, VEB, Weinheim 1979 entnommen. Die Heterocyclen/Heteroaromaten sind mit dem Cyclopentadienyl-Grundgerüst bevorzugt über eine C-C-Doppelbindung des Heterocyclus/Heteroaromaten kondensiert. Heterocyclen/Heteroaromaten mit einem Heteroatom sind bevorzugt 2,3- oder b-anneliert.

Cyclopentadienylsystemen Cp mit einem kondensierten Heterocyclus sind beispielsweise Thiapentalen, 2-Methylthiapentalen, 2-Ethylthiapentalen, 2-Isopropylthiapentalen, 2-n-Butylthiapentalen, 2-tert.-Butylthiapentalen, 2-Trimethylsilylthiapentalen, 2-Phenylthiapentalen, 2-Naphthylthiapentalen, 3-Methylthiopentalen, 4-Phenyl-2,6-dimethyl-1-thiopentalen, 4-Phenyl-2,6-diethyl-1-thiopentalen, 4-Phenyl-2,6-diisopropyl-1-thiopentalen, 4-Phenyl-2,6-di-n-butyl-1-thiopentalen, 4-Phenyl-2,6-di-trimethylsilyl-1-thiopentalen, Azapentalen, 2-Methylazapentalen, 2-Ethylazapentalen, 2-Isopropylazapentalen, 2-n-Butylazapentalen, 2-Trimethylsilylazapentalen, 2-Phenylazapentalen, 2-Naphthylazapentalen, 1-Phenyl-2,5-dimethyl-1-azapentalen, 1-Phenyl-2,5-diethyl-1-azapentalen, 1-Phenyl-2,5-di-n-butyl-1-azapentalen, 1-Phenyl-2,5-di-tert.-butyl-1-azapentalen, 1-Phenyl-2,5-di-trimethylsilyl-1-azapentalen, 1-tert-Butyl-2,5-dimethyl-1-azapentalen, Oxapentalen, Phosphapentalen, 1-Phenyl-2,5-dimethyl-1-phosphapentalen, 1-Phenyl-2,5-diethyl-1-phosphapentalen, 1-Phenyl-2,5-di-n-butyl-1-phosphapentalen, 1-Phenyl-2,5-di-tert.-butyl-1-phosphapentalen, 1-Phenyl-2,5-di-trimethylsilyl-1-phosphapentalen, 1-Methyl-2,5-dimethyl-1-phosphapentalen, 1-tert-Butyl-

2,5-dimethyl-1-phosphapentalen, 7-Cyclopenta[1,2]thiophen[3,4]cyclopentadiene oder 7-Cyclopenta[1,2]pyrrol[3,4]cyclopentadiene.

- In weiteren bevorzugten Cyclopentadienylsystemen Cp bilden vier der Reste  $R^{1A}$ - $R^{5A}$ , also zweimal je zwei vicinale Reste zusammen, zwei Heterocyclen, insbesondere Heteroaromaten aus. Die heterocyclischen Systeme sind gleich wie weiter oben näher ausgeführt. Cyclopentadienylsysteme Cp mit zwei kondensierten Heterocyclen sind beispielsweise 7-Cyclopentadithiophen, 7-Cyclopentadipyrrol oder 7-Cyclopentadiphosphol.
- Die Synthese derartiger Cyclopentadienylsysteme mit ankondensiertem Heterocyclen ist beispielsweise in der Eingangs erwähnten WO 98/22486 beschrieben. In "metalorganic catalysts for synthesis and polymerisation", Springer Verlag 1999, sind von Ewen et al., S.150 ff weitere Synthesen dieser Cyclopentadienylsysteme beschrieben.
- Durch die Variation der Substituenten  $R^{1A}$ - $R^{5A}$ , kann ebenfalls Einfluss auf das Polymerisationsverhalten der Metallkomplexe genommen werden. Durch die Zahl und Art der Substituenten kann die Zugänglichkeit des Metallatoms M für die zu polymerisierenden Olefine beeinflusst werden. So ist es möglich die Aktivität und Selektivität des Katalysators hinsichtlich verschiedener Monomere, insbesondere sterisch anspruchsvoller Monomere, zu modifizieren. Da die Substituenten auch auf die Geschwindigkeit von Abbruchreaktionen der wachsenden Polymerkette Einfluß nehmen können, läßt sich hierdurch auch das Molekulargewicht der entstehenden Polymere verändern. Die chemische Struktur der Substituenten  $R^{1A}$  bis  $R^{5A}$  kann daher in weiten Bereichen variiert werden, um die gewünschten Ergebnisse zu erzielen und ein maßgeschneidertes Katalysatorsystem zu erhalten. Als C-organische Substituenten  $R^{1A}$ - $R^{5A}$  kommen beispielsweise folgende in Betracht:  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkyl, wobei das Alkyl linear oder verzweigt sein kann, wie z.B. Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, n-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, n-Nonyl, n-Decyl oder n-Dodecyl, 5- bis 7-gliedriges Cycloalkyl, das seinerseits eine  $C_6$ - $C_{10}$ -Arylgruppe als Substituent tragen kann, wie z.B. Cyclopropan, Cyclobutan, Cyclopentan, Cyclohexan, Cycloheptan, Cyclooctan, Cyclononan oder Cyclododekan,  $C_2$ - $C_{20}$ -Alkenyl, wobei das Alkenyl linear, cyclisch oder verzweigt sein kann und die Doppelbindung intern oder endständig sein kann, wie z.B. Vinyl, 1-Allyl, 2-Allyl, 3-Allyl, Butenyl, Pentenyl, Hexenyl, Cyclopentenyl, Cyclohexenyl, Cyclooctenyl oder Cyclooctadienyl,  $C_6$ - $C_{20}$ -Aryl, wobei der Arylrest durch weitere Alkylgruppen substituiert sein kann, wie z.B. Phenyl, Naphthyl, Biphenyl, Anthranyl, o-, m-, p-Methylphenyl, 2,3-, 2,4-, 2,5-, oder 2,6-Dimethylphenyl, 2,3,4-, 2,3,5-, 2,3,6-, 2,4,5-, 2,4,6- oder 3,4,5-Trimethylphenyl, oder Arylalkyl, wobei das Arylalkyl durch weitere Alkylgruppen substituiert sein kann, wie z.B. Benzyl, o-, m-, p-Methylbenzyl, 1- oder 2-Ethylphenyl, wobei gegebenenfalls auch zwei  $R^{1A}$  bis  $R^{5A}$  zu einem 5- oder 6-gliedrigen Ring verbunden sein können und die organischen Reste  $R^{1A}$ - $R^{5A}$  auch durch Halogene, wie z.B. Fluor, Chlor oder Brom substituiert sein können. Des weiteren kann  $R^{1A}$ - $R^{5A}$  Amio oder Alkoxy sein, wie beispielsweise Dimethylamio, N-Pyrrolidiny, Picoliny, Methoxy, Ethoxy oder Isopropoxy. Als Si-organische Substituenten  $SiR^{6A}_3$  kommen für  $R^{6A}$  die gleichen

Reste, wie oben für  $R^{1A}$ - $R^{5A}$  näher ausgeführt, wobei gegebenenfalls auch zwei  $R^{6A}$  zu einem 5- oder 6-gliedrigen Ring verbunden sein können, in Betracht, wie z.B. Trimethylsilyl, Triethylsilyl, Butyldimethylsilyl, Tributylsilyl, Tritert.butylsilyl, Triallylsilyl, Triphenylsilyl oder Dimethylphenylsilyl. Diese  $SiR^{6A}_3$  Reste können auch über einen Sauerstoff oder Stickstoff an das Cyclopentadienyl-Grundgerüst gebunden sein, wie beispielsweise Trimethylsilyloxy, Triethylsilyloxy, Butyldimethylsilyloxy, Tributylsilyloxy oder Tritert.butylsilyloxy. Bevorzugt Reste  $R^{1A}$ - $R^{5A}$  sind Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, n-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, Vinyl, Allyl, Benzyl, Phenyl, ortho Dialkyl- oder Dichlorosubstituierte Phenyle, Trialkyl- oder Trichlorosubstituierte Phenyle, Naphthyl, Biphenyl und Anthranyl. Als Si-organische Substituenten kommen besonders Trialkylsilyl-Gruppen mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest in Betracht, insbesondere Trimethylsilyl-Gruppen.

Beispiele für derartige Cyclopentadienylsysteme (ohne die Gruppe -Z-A-, diese sitzt hierbei bevorzugt in der 1-Position) sind 3-Methylcyclopentadienyl, 3-Ethylcyclopentadienyl, 3-Isopropylcyclopentadienyl, 3-tert.Butylcyclopentadienyl, Di-, wie z.B. Tetrahydroindenyl, 2,4-Dimethylcyclopentadienyl oder 3-Methyl-5-tert.Butylcyclopentadienyl, Tri-, wie z.B. 2,3,5-Trimethylcyclopentadienyl oder Tetraalkylcyclopentadienyl, wie z.B. 2,3,4,5-Tetramethylcyclopentadienyl.

Des weiteren sind auch solche Verbindungen bevorzugt in denen zwei vicinale Reste  $R^{1A}$ - $R^{5A}$  ein cyclisches kondensiertes Ringsystem ausbilden, also zusammen mit dem  $E^{1A}$ - $E^{5A}$ -, bevorzugt einem  $C_5$ -Cyclopentadienyl-Grundgerüst z.B. ein unsubstituiertes oder substituiertes Indenyl-, Benzindenyl-, Phenantrenyl-, Fluorenyl- oder Tetrahydroindenylsystem bilden, wie beispielsweise Indenyl, 2-Methylindenyl, 2-Ethylindenyl, 2-Isopropylindenyl, 3-Methylindenyl, Benzindenyl oder 2-Methylbenzindenyl.

Das kondensierte Ringsystem kann dabei weitere  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkyl,  $C_2$ - $C_{20}$ -Alkenyl,  $C_6$ - $C_{20}$ -Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest,  $NR^{6A}_2$ ,  $N(SiR^{6A}_3)_2$ ,  $OR^{6A}$ ,  $OSiR^{6A}_3$  oder  $SiR^{6A}_3$  tragen, wie z.B. 4-Methylindenyl, 4-Ethylindenyl, 4-Isopropylindenyl, 5-Methylindenyl, 4-Phenylindenyl, 5-Methyl-4-phenylindenyl, 2-Methyl-4-phenylindenyl oder 4-Naphthylindenyl.

Bevorzugte Substituenten  $R^{1A}$ - $R^{5A}$ , die nicht -Z-A bilden, sind die weiter oben beschriebenen C-organischen Substituenten und die C-organischen Substituenten, welche ein cyclisches kondensiertes Ringsystem bilden, sowie insbesondere deren bevorzugte Ausführungsformen.

m kann 1, 2 oder 3 sein, d.h. 1, 2 oder 3 Reste  $R^{1A}$ - $R^{5A}$  sind -Z-A, wobei bei Anwesenheit von 2 oder 3 -Z-A Resten, diese gleich oder verschieden sein können. Bevorzugt ist nur einer der Reste  $R^{1A}$ - $R^{5A}$  gleich -Z-A ( $m = 1$ ).



Wie auch bei den Metallocenen können die erfindungsgemässen Monocyclopentadienylkomplexe chiral sein. So kann einerseits einer der Substituenten  $R^{1A}$ - $R^{5A}$  des Cyclopentadienyl-Grundgerüsts ein oder mehrere chirale Zentren besitzen, oder aber das Cyclopentadienylsystem Cp selbst kann enantiotop sein, so daß erst durch dessen Bindung an das Übergangsmetall M die Chiralität induziert wird (zum Formalismus der Chiralität bei Cyclopentadienylverbindungen siehe R. Halterman, Chem. Rev. 92, (1992), 965-994).

Bevorzugt ist Z eine Gruppe  $CR^{1B}R^{2B}$ .

- 10 Als C-organische Substituenten  $R^{1B}$ - $R^{2B}$  der Verknüpfung Z kommen beispielsweise folgende in Betracht:  $C_2$ - $C_{20}$ -Alkyl, wobei das Alkyl linear oder verzweigt sein kann, wie z.B. Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, n-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, n-Nonyl, n-Decyl oder n-Dodecyl, 5- bis 7-gliedriges Cycloalkyl, das seinerseits eine  $C_6$ - $C_{10}$ -Arylgruppe als Substituent tragen kann, wie z.B. Cyclopropan, Cyclobutan, Cyclopentan, Cyclohexan, Cycloheptan,
- 15 Cyclooctan, Cyclononan oder Cyclododekan,  $C_2$ - $C_{20}$ -Alkenyl, wobei das Alkenyl linear, cyclisch oder verzweigt sein kann und die Doppelbindung intern oder endständig sein kann, wie z.B. Vinyl, 1-Allyl, 2-Allyl, 3-Allyl, Butenyl, Pentenyl, Hexenyl, Cyclopentenyl, Cyclohexenyl, Cyclooctenyl oder Cyclooctadienyl,  $C_6$ - $C_{20}$ -Aryl, wobei der Arylrest durch weitere Alkylgruppen substituiert sein kann, wie z.B. Phenyl, Naphthyl, Biphenyl, Anthranyl, o-, m-, p-Methylphenyl, 2,3-, 2,4-, 2,5-, oder
- 20 2,6-Dimethylphenyl, 2,3,4-, 2,3,5-, 2,3,6-, 2,4,5-, 2,4,6- oder 3,4,5-Trimethylphenyl, oder Arylalkyl, wobei das Arylalkyl durch weitere Alkylgruppen substituiert sein kann, wie z.B. Benzyl, o-, m-, p-Methylbenzyl, 1- oder 2-Ethylphenyl, wobei  $R^{2B}$  zusätzlich Methyl und Wasserstoff sein kann und die organischen Reste  $R^{1B}$ - $R^{2B}$  auch durch Halogene, wie z.B. Fluor, Chlor oder Brom und Alkyl oder Aryl substituiert sein können.

25

Als Si-organische Substituenten  $SiR^{3B}_3$  kommen für  $R^{3B}$  die gleichen Reste, wie oben für  $R^{2B}$  näher ausgeführt, wobei gegebenenfalls auch zwei  $R^{3B}$  zu einem 5- oder 6-gliedrigen Ring verbunden sein können, in Betracht, wie z.B. Trimethylsilyl, Triethylsilyl, Butyldimethylsilyl, Tributylsilyl, Tritertert.butylsilyl, Triallylsilyl, Triphenylsilyl oder Dimethylphenylsilyl.

30

Die Reste  $R^{1B}$  und  $R^{2B}$  können gleich oder verschieden sein. Bevorzugt sind  $R^{1B}$  und  $R^{2B}$  verschieden und  $L^{1B}$  ist dadurch ein chirales Zentrum.

- Bevorzugt Reste  $R^{1B}$  sind Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, n-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, Benzyl, Phenyl, ortho Dialkyl- oder Dichlorosubstituierte Phenyle, Trialkyl- oder Trichlorosubstituierte Phenyle, Naphthyl, Biphenyl und Anthranyl während  $R^{2B}$  gleichzeitig Wasserstoff oder Methyl, insbesondere Wasserstoff ist. Besonders bevorzugt ist Z eine Gruppe  $-CH(C_6H_5)-$ .
- 35

40

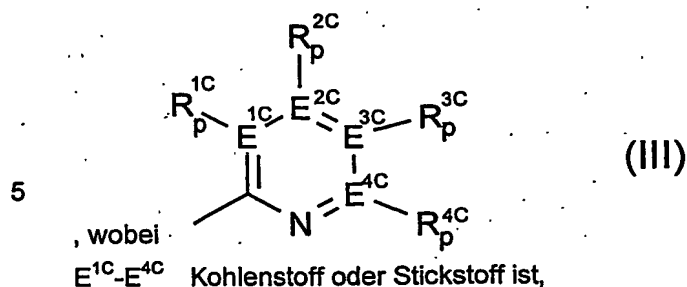
Die Verbrückung Z zwischen dem Cyclopentadienylsystem Cp und dem Heteroaromat A ist eine organische, bevorzugt divalente Verbrückung, bestehend aus einer sterisch substituierten Kohlenstoff- und/oder Silizium-Einheiten. Z kann dabei an das Cyclopentadienyl-Grundgerüst oder an den Heterocyclus oder den ankondensierten Ring des Cyclopentadienylsystems gebunden sein.

- 5 Bevorzugt ist Z an das Cyclopentadienyl-Grundgerüst gebunden. Durch eine Änderung der Verknüpfungslänge zwischen dem Cyclopentadienylsystem und A kann die Aktivität des Katalysators beeinflusst werden. Ganz besonders bevorzugt ist Z neben dem kondensierten Heterocyclus oder ankondensierten Aromaten an das Cyclopentadienyl-Grundgerüst gebunden. Ist also der Heterocyclus oder Aromat in der 2,3-Position des Cyclopentadienyl-Grundgerüsts kondensiert, so sitzt  
10 Z bevorzugt in der 1- oder 4-Position des Cyclopentadienyl-Grundgerüsts.

- A ist ein unsubstituiertes, substituiertes oder kondensiertes heteroaromatisches Ringsystem, welches neben Kohlenstoffringgliedern Heteroatome aus der Gruppe Sauerstoff, Schwefel, Stickstoff und Phosphor enthalten kann. Beispiele für 5-Ring Heteroarylgruppen, welche neben Kohlenstoffatomen ein bis vier Stickstoffatome oder ein bis drei Stickstoffatome und/oder ein Schwefel- oder Sauerstoffatom als Ringglieder enthalten können, sind 2-Furyl, 2-Thienyl, 2-Pyrrolyl, 3-Isloxazolyl, 5-Isloxazolyl, 3-Isotiazolyl, 5-Isotiazolyl, 1-Pyrazolyl, 3-Pyrazolyl, 5-Pyrazolyl, 2-Oxazolyl, 4-Oxazolyl, 5-Oxazolyl, 2-Thiazolyl, 4-Thiazolyl, 5-Thiazolyl, 2-Imidazolyl, 4-Imidazolyl, 5-Imidazolyl, 1,2,4-Oxadiazol-3-yl, 1,2,4-Oxadiazol-5-yl, 1,3,4-Oxadiazol-2-yl oder 1,2,4-Triazol-3-yl. Beispiele  
20 für 6-gliedrige Heteroarylgruppen, welche ein bis vier Stickstoffatome und/oder ein Phosphoratom enthalten können, sind 2-Pyridinyl, 2-Phosphabenzolyl 3-Pyridazinyl, 2-Pyrimidinyl, 4-Pyrimidinyl, 2-Pyrazinyl, 1,3,5-Triazin-2-yl und 1,2,4-Triazin-3-yl, 1,2,4-Triazin-5-yl oder 1,2,4-Triazin-6-yl. Die 5-Ring und 6-Ring Heteroarylgruppen können hierbei auch durch C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-10 C-Atomen im Arylrest, Trialkylsilyl oder Halogenen, wie Fluor, Chlor oder Brom substituiert oder mit ein oder mehreren Aromaten oder Heteroaromaten kondensiert sein. Beispiele für benzokondensierte 5-gliedrige Heteroarylgruppen sind 2-Indolyl, 7-Indolyl, 2-Cumaronyl, 7-Cumaronyl, 2-Thionaphthenyl, 7-Thionaphthenyl, 3-Indazolyl, 7-Indazolyl, 2-Benzimidazolyl oder 7-Benzimidazolyl. Beispiele für benzokondensierte 6-gliedrige Heteroarylgruppen sind 2-Chinolyl, 8-Chinolyl, 3-Cinnolyl, 8-Cinnolyl, 1-Phthalazolyl, 2-Chinazolyl,  
30 4-Chinazolyl, 8-Chinazolyl, 5-Chinoxalyl, 4-Acridyl, 1-Phenanthridyl oder 1-Phenazolyl.

- A kann dabei inter- oder intramolekular an das Metall M binden. Bevorzugt ist A intramolekular an M gebunden. Die synthetische Anbindung von A an den Cyclopentadienylring kann z.B. in Analogie zu M. Enders et. al. in Chem. Ber. (1996), 129, 459-463 oder P. Jutzi und U. Siemeling in J. Orgmet. Chem. (1995), 500, 175-185 durchgeführt werden.  
35

- Von diesen heteroaromatischen Systemen sind besonders unsubstituierte, substituierte und/oder kondensierte sechsgliedrige Heteroaromaten mit 1, 2, 3, 4 oder 5 Stickstoffatomen im Heteroaromatenteil der an Z gebunden ist, insbesondere 2-Pyridyl oder 2-Chinolyl bevorzugt. Bevorzugt ist  
40 A daher eine Gruppe der Formel (III)



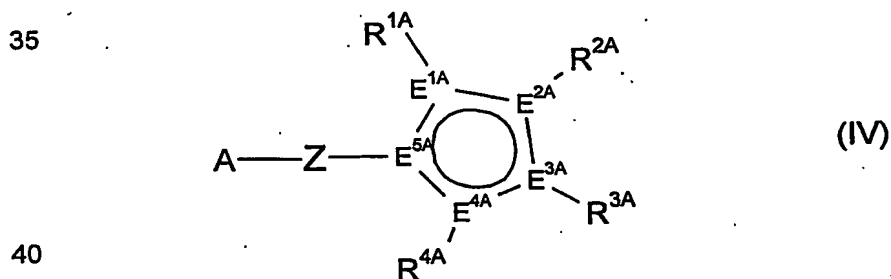
10  $R^{1C}-R^{4C}$  unabhängig voneinander Wasserstoff,  $C_1-C_{20}$ -Alkyl,  $C_2-C_{20}$ -Alkenyl,  $C_6-C_{20}$ -Aryl; Alkyl-aryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest oder  $SiR^{5C}_3$  bedeutet, wobei die organischen Reste  $R^{1C}-R^{4C}$  auch durch Halogene oder Stickstoff und weitere  $C_1-C_{20}$ -Alkyl,  $C_2-C_{20}$ -Alkenyl,  $C_6-C_{20}$ -Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest oder  $SiR^{5C}_3$  substituiert sein können und je zwei vicinale Reste  $R^{1C}-R^{4C}$  oder  $R^{1C}$  und Z auch zu einem fünf- oder sechsgliedrigen Ring verbunden sein können,

15  $R^{5C}$  unabhängig voneinander Wasserstoff,  $C_1-C_{20}$ -Alkyl,  $C_2-C_{20}$ -Alkenyl,  $C_6-C_{20}$ -Aryl oder Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest bedeutet und je zwei Reste  $R^{5C}$  auch zu einem fünf- oder sechsgliedrigen Ring verbunden sein können und

20 p 0 ist, wenn  $E^{1C}-E^{4C}$  gleich Stickstoff bedeutet und 1 ist, wenn  $E^{1C}-E^{4C}$  gleich Kohlenstoff bedeutet.

25 Insbesondere sind 0 oder 1  $E^{1C}-E^{4C}$  gleich Stickstoff und die übrigen Kohlenstoff. Besonders bevorzugt ist A ein 2-Pyridyl, 6-Methyl-2-Pyridyl, 4-Methyl-2-Pyridyl, 5-Methyl-2-Pyridyl, 5-Ethyl-2-Pyridyl, 4,6-Dimethyl-2-Pyridyl, 3-Pyridazyl, 4-Pyrimidyl, 6-Methyl-4-Pyrimidyl, 2-Pyrazinyl, 6-Methyl-2-Pyrazinyl, 5-Methyl-2-Pyrazinyl, 3-Methyl-2-Pyrazinyl, 3-Ethyl-2-Pyrazinyl, 3,5,6-Trimethyl-2-pyrazinyl, 2-Chinolyl, 4-Methyl-2-chinolyl, 6-Methyl-2-chinolyl, 7-Methyl-2-chinolyl, 2-Chinoxalyl oder 3-Methyl-2-Chinoxalyl.

In bevorzugten Monocyclopentadienylkomplex bilden das Cyclopentadienylsystem Cp und -Z-A- einen Liganden (Cp-Z-A) der Formel IV:

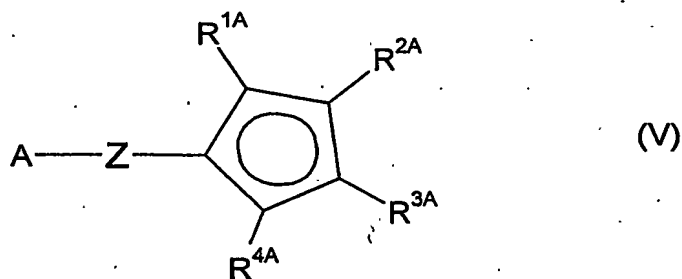


Worin die Variablen A, Z, E<sup>1A</sup> bis E<sup>6A</sup> und R<sup>6A</sup> die obige Bedeutung besitzen und auch deren bevorzugte Ausführungsformen hierin bevorzugt sind und

R<sup>1A</sup>-R<sup>4A</sup> unabhängig voneinander Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>-Alkenyl, C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest, NR<sup>6A</sup><sub>2</sub>, N(SiR<sup>6A</sup><sub>3</sub>)<sub>2</sub>, OR<sup>6A</sup>, OSiR<sup>6A</sup><sub>3</sub>, SiR<sup>6A</sup><sub>3</sub>, BR<sup>6A</sup><sub>2</sub> wobei die organischen Reste R<sup>1A</sup>-R<sup>4A</sup> auch durch Halogene substituiert sein können und je zwei vicinale Reste R<sup>1A</sup>-R<sup>4A</sup> auch zu einem fünf- oder sechsgliedrigen Ring verbunden sein können, und/oder dass zwei vicinale Reste R<sup>1A</sup>-R<sup>4A</sup> zu einem Heterocyclus verbunden sind, welcher mindestens ein Atom aus der Gruppe N, P, O oder S enthält.

Für die hier beschriebenen R<sup>1A</sup>-R<sup>4A</sup> gelten ebenfalls die weiter oben beschriebenen Ausführungen und die bevorzugten Ausführungsformen.

Von diesen bevorzugten Liganden (Cp-Z-A) sind vor allem diejenigen der Formel V bevorzugt:



,worin die Variablen A, Z und R<sup>6A</sup> die obige Bedeutung besitzen und auch deren bevorzugte Ausführungsformen hierin bevorzugt sind und

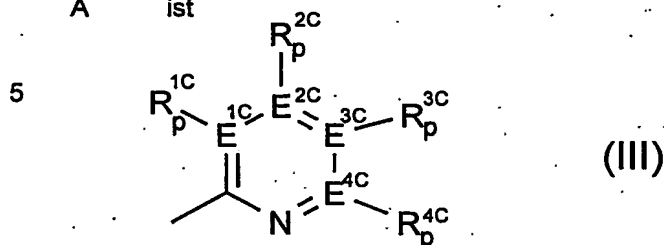
R<sup>1A</sup>-R<sup>4A</sup> unabhängig voneinander Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>-Alkenyl, C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest, NR<sup>6A</sup><sub>2</sub>, N(SiR<sup>6A</sup><sub>3</sub>)<sub>2</sub>, OR<sup>6A</sup>, OSiR<sup>6A</sup><sub>3</sub>, SiR<sup>6A</sup><sub>3</sub>, BR<sup>6A</sup><sub>2</sub> wobei die organischen Reste R<sup>1A</sup>-R<sup>4A</sup> auch durch Halogene substituiert sein können und je zwei vicinale Reste R<sup>1A</sup>-R<sup>4A</sup> auch zu einem fünf- oder sechsgliedrigen Ring verbunden sein können, und/oder dass zwei vicinale Reste R<sup>1A</sup>-R<sup>4A</sup> zu einem Heterocyclus verbunden sind, welcher mindestens ein Atom aus der Gruppe N, P, O oder S enthält.

Für die hier beschriebenen R<sup>1A</sup>-R<sup>4A</sup> gelten ebenfalls die weiter oben beschriebenen Ausführungen und die bevorzugten Ausführungsformen.

Insbesondere enthält der Monocyclopentadienylkomplex den Liganden (Cp-Z-A) der Formel IV oder V in der folgenden bevorzugten Ausführungsform:

Z ist  $-\text{CHR}^{1B}-$ , insbesondere  $-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)-$ ,

A ist



10 ,wobei  
 $\text{E}^{1C}-\text{E}^{4C}$  Kohlenstoff oder Stickstoff bedeutet,

15  $\text{R}^{1C}-\text{R}^{4C}$  unabhängig voneinander Wasserstoff,  $\text{C}_1-\text{C}_{20}$ -Alkyl,  $\text{C}_2-\text{C}_{20}$ -Alkenyl,  $\text{C}_6-\text{C}_{20}$ -Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest oder  $\text{SiR}^{5C}_3$  bedeutet, wobei die organischen Reste  $\text{R}^{1C}-\text{R}^{4C}$  auch durch Halogene und weitere  $\text{C}_1-\text{C}_{20}$ -Alkyl,  $\text{C}_2-\text{C}_{20}$ -Alkenyl,  $\text{C}_6-\text{C}_{20}$ -Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest oder  $\text{SiR}^{5C}_3$  substituiert sein können und je zwei vicinale Reste  $\text{R}^{1C}-\text{R}^{4C}$  oder  $\text{R}^{1C}$  und Z auch zu einem fünf- oder sechsgliedrigen Ring verbunden sein können,

20  $\text{R}^{5C}$  unabhängig voneinander Wasserstoff,  $\text{C}_1-\text{C}_{20}$ -Alkyl,  $\text{C}_2-\text{C}_{20}$ -Alkenyl,  $\text{C}_6-\text{C}_{20}$ -Aryl oder Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest bedeutet und je zwei Reste  $\text{R}^{5C}$  auch zu einem fünf- oder sechsgliedrigen Ring verbunden sein können und

25 p 0 ist, wenn  $\text{E}^{1C}-\text{E}^{4C}$  gleich Stickstoff bedeutet und 1 ist, wenn  $\text{E}^{1C}-\text{E}^{4C}$  gleich Kohlenstoff bedeutet.

30 M ist ein Metall ausgewählt aus der Gruppe Titan in der Oxidationsstufe 3, Vanadium, Chrom, Molybdän und Wolfram, bevorzugt Titan in der Oxidationsstufe 3 und Chrom. Besonders bevorzugt ist Chrom in den Oxidationsstufen 2, 3 und 4, insbesondere 3. Die Metallkomplexe, insbesondere die Chromkomplexe, lassen sich auf einfache Weise erhalten, wenn man die entsprechenden Metallsalze wie z.B. Metallchloride mit dem Ligand anion umsetzt (z.B. analog zu den Beispielen in DE 197 10615).

35 Von den erfindungsgemässen Monocyclopentadienylkomplexen sind solche der allgemeinen Formel  $(\text{Cp})(-\text{Z}-\text{A})_m\text{MX}_k$  (VI) bevorzugt, worin die Variablen Cp, Z, A, m und M die obigen Bedeutungen besitzen und auch deren bevorzugte Ausführungsformen hierin bevorzugt sind und:

40 X unabhängig voneinander Fluor, Chlor, Brom, Jod, Wasserstoff,  $\text{C}_1-\text{C}_{10}$ -Alkyl,  $\text{C}_2-\text{C}_{10}$ -Alkenyl,  $\text{C}_6-\text{C}_{20}$ -Aryl, Alkylaryl mit 1-10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im

Arylrest,  $\text{NR}^1\text{R}^2$ ,  $\text{OR}^1$ ,  $\text{SR}^1$ ,  $\text{SO}_3\text{R}^1$ ,  $\text{OC(O)R}^1$ ,  $\text{CN}$ ,  $\text{SCN}$ ,  $\beta$ -Diketonat,  $\text{CO}$ ,  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{PF}_6^-$ , oder sperrige nichtkoordinierende Anionen ist,

- 5  $\text{R}^1\text{-R}^2$  unabhängig voneinander Wasserstoff,  $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -Alkyl,  $\text{C}_2\text{-C}_{20}$ -Alkenyl,  $\text{C}_6\text{-C}_{20}$ -Aryl, Alkyl-aryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest oder  $\text{SiR}^3_3$  bedeutet, wobei die organischen Reste  $\text{R}^1\text{-R}^2$  auch durch Halogene oder Stickstoff- und Sauerstoffhaltige Gruppen substituiert sein können und je zwei Reste  $\text{R}^1\text{-R}^2$  auch zu einem fünf- oder sechsgliedrigen Ring verbunden sein können,
- 10  $\text{R}^3$  unabhängig voneinander Wasserstoff,  $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -Alkyl,  $\text{C}_2\text{-C}_{20}$ -Alkenyl,  $\text{C}_6\text{-C}_{20}$ -Aryl, Alkyl-aryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest ist und je zwei Reste  $\text{R}^3$  auch zu einem fünf- oder sechsgliedrigen Ring verbunden sein können und

- 15 k 1, 2, oder 3 ist.

Die weiter oben aufgeführten Ausführungsformen und bevorzugten Ausführungsformen für Cp, Z, A, m und M gelten auch einzeln und in Kombination für diese bevorzugten Monocyclopentadienylkomplexe.

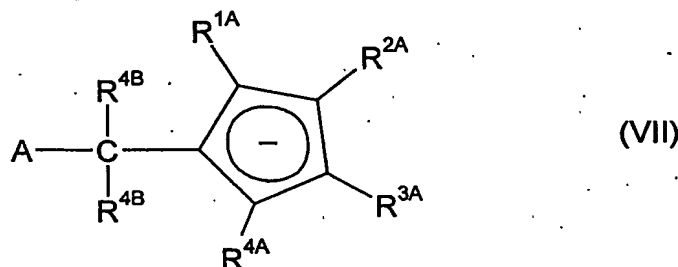
- 20 Die Liganden X ergeben sich z.B. durch die Auswahl der entsprechenden Metallausgangsverbindungen, die zur Synthese der Monocyclopentadienylkomplexe verwendet werden, können aber auch nachträglich noch variiert werden. Als Liganden X kommen insbesondere die Halogene wie Fluor, Chlor, Brom oder Jod und darunter insbesondere Chlor in Betracht. Auch Alkylreste, wie Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Vinyl, Allyl, Phenyl oder Benzyl stellen vorteilhafte Liganden X
- 25 dar. Als weitere Liganden X sollen nur exemplarisch und keineswegs abschließend Trifluoracetat,  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{PF}_6^-$  sowie schwach bzw. nicht koordinierende Anionen (siehe z.B. S. Strauss in Chem. Rev. 1993, 93, 927-942) wie  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$  genannt werden.

- Auch Amide, Alkoholate, Sulfonate, Carboxylate und  $\beta$ -Diketonate sind besonders geeignete Li-
- 30 ganden X. Durch Variation der Reste  $\text{R}^1$  und  $\text{R}^2$  können z.B. physikalische Eigenschaften wie Löslichkeit fein eingestellt werden. Als C-organische Substituenten  $\text{R}^1\text{-R}^2$  kommen beispielsweise folgende in Betracht:  $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -Alkyl, wobei das Alkyl linear oder verzweigt sein kann, wie z.B. Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, n-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, n-Nonyl, n-Decyl oder n-Dodecyl, 5- bis 7-gliedriges Cycloalkyl, das seinerseits eine  $\text{C}_6\text{-C}_{10}$ -Aryl-
- 35 gruppe als Substituent tragen kann, wie z.B. Cyclopropan, Cyclobutan, Cyclopentan, Cyclohexan, Cycloheptan, Cyclooctan, Cyclononan oder Cyclododekan,  $\text{C}_2\text{-C}_{20}$ -Alkenyl, wobei das Alkenyl linear, cyclisch oder verzweigt sein kann und die Doppelbindung intern oder endständig sein kann, wie z.B. Vinyl, 1-Allyl, 2-Allyl, 3-Allyl, Butenyl, Pentenyl, Hexenyl, Cyclopentenyl, Cyclohexenyl, Cyclooctenyl oder Cyclooctadienyl,  $\text{C}_6\text{-C}_{20}$ -Aryl, wobei der Arylrest durch weitere Alkyl-
- 40 gruppen und/oder N- oder O-haltige Reste substituiert sein kann, wie z.B. Phenyl, Naphthyl, Bi-

- phenyl, Anthranyl, o-, m-, p-Methylphenyl, 2,3-, 2,4-, 2,5-, oder 2,6-Dimethylphenyl, 2,3,4-, 2,3,5-, 2,3,6-, 2,4,5-, 2,4,6- oder 3,4,5-Trimethylphenyl, 2-Methoxyphenyl, 2-N,N-Dimethylaminophenyl oder Arylalkyl, wobei das Arylalkyl durch weitere Alkylgruppen substituiert sein kann, wie z.B. Benzyl, o-, m-, p-Methylbenzyl, 1- oder 2-Ethylphenyl, wobei gegebenenfalls auch  $R^1$  mit  $R^2$  zu einem 5- oder 6-gliedrigen Ring verbunden sein können und die organischen Reste  $R^1$ - $R^2$  auch durch Halogene, wie z.B. Fluor, Chlor oder Brom substituiert sein können. Als Si-organische Substituenten  $SiR^3_3$  kommen für  $R^3$  die gleichen Reste, wie oben für  $R^1$ - $R^2$  näher ausgeführt, wobei gegebenenfalls auch zwei  $R^3$  zu einem 5- oder 6-gliedrigen Ring verbunden sein können, in Betracht, wie z.B. Trimethylsilyl, Triethylsilyl, Butyldimethylsilyl, Tributylsilyl, Triallylsilyl, Triphenylsilyl oder Dimethylphenylsilyl. Bevorzugt werden  $C_1$ - $C_{10}$ -Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, n-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, n-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, sowie Vinyl, Allyl, Benzyl und Phenyl als Reste  $R^1$  und  $R^2$  verwendet. Manche dieser substituierten Liganden X werden ganz besonders bevorzugt verwendet, da sie aus billigen und einfach zugänglichen Ausgangsstoffen erhältlich sind. So ist eine besonders bevorzugte Ausführungsform, wenn X für Dimethylamid, Methanolat, Ethanolat, Isopropanolat, Phenolat, Naphtholat, Triflat, p-Toluolsulfonat, Acetat oder Acetylacetonat steht.

- Die Anzahl k der Liganden X hängt von der Oxidationsstufe des Übergangsmetall M ab. Die Zahl k kann somit nicht allgemein angegeben werden. Die Oxidationsstufe der Übergangsmetalle M in katalytisch aktiven Komplexen, sind dem Fachmann zumeist bekannt. Chrom, Molybdän und Wolfram liegen sehr wahrscheinlich in der Oxidationsstufe +3 vor, Vanadium in der Oxidationsstufe +3 oder +4. Es können jedoch auch Komplexe eingesetzt werden, deren Oxidationsstufe nicht der des aktiven Katalysators entspricht. Solche Komplexe können dann durch geeignete Aktivatoren entsprechend reduziert oder oxidiert werden. Bevorzugt werden Chromkomplexe in der Oxidationsstufe +3 und Titankomplexe in der Oxidationsstufe 3 verwendet.

Des weiteren wurde ein Verfahren zur Darstellung von Cyclopentadienylsystem-Anionen der Formel (VII) gefunden,



- worin die Variablen folgende Bedeutung besitzen:

- $R^{1A}$ - $R^{4A}$  unabhängig voneinander Wasserstoff,  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkyl,  $C_2$ - $C_{20}$ -Alkenyl,  $C_6$ - $C_{20}$ -Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest,  $NR^{6A}_2$ ,  $N(SiR^{6A}_3)_2$ ,  $OR^{6A}$ ,  $OSiR^{6A}_3$ ,  $SiR^{6A}_3$ , wobei die organischen Reste  $R^{1A}$ - $R^{4A}$  auch durch Halogene substituiert sein können und je zwei vicinale Reste  $R^{1A}$ - $R^{4A}$  auch zu einem

fünf- oder sechsgliedrigen Ring verbunden sein können, und/oder dass zwei vicinale Reste  $R^{1A}$ - $R^{4A}$  zu einem Heterocyclus verbunden sind, welcher mindestens ein Atom aus der Gruppe N, P, O oder S enthält,

5  $R^{6A}$  unabhängig voneinander Wasserstoff,  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkyl,  $C_2$ - $C_{20}$ -Alkenyl,  $C_6$ - $C_{20}$ -Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest und je zwei geminale Reste  $R^{6A}$  auch zu einem fünf- oder sechsgliedrigen Ring verbunden sein können,

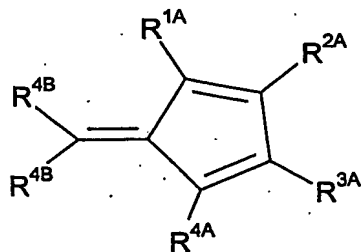
10 A ein unsubstituiertes, substituiertes oder kondensiertes, heteroaromatisches Ringsystem,

15  $R^{4B}$  unabhängig voneinander Wasserstoff,  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkyl,  $C_2$ - $C_{20}$ -Alkenyl,  $C_6$ - $C_{20}$ -Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest oder  $SiR^{3B}_3$  bedeutet, wobei die organischen Reste  $R^{4B}$  auch durch Halogene substituiert sein können und je zwei geminale oder vicinale Reste  $R^{4B}$  auch zu einem fünf- oder sechsgliedrigen Ring verbunden sein können und

20  $R^{3B}$  unabhängig voneinander Wasserstoff,  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkyl,  $C_2$ - $C_{20}$ -Alkenyl,  $C_6$ - $C_{20}$ -Aryl oder Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest bedeutet und je zwei Reste  $R^{3B}$  auch zu einem fünf- oder sechsgliedrigen Ring verbunden sein können,

dadurch gekennzeichnet daß, es die Schritte a) oder a') umfaßt, wobei in Schritt a) ein A<sup>-</sup>-Anion mit einem Fulven der Formel (VIIIa) umgesetzt wird

25



(VIIIa)

30

oder wobei

in Schritt a') eine Organometall-Verbindung  $R^{4B}M^BX^B$ , worin

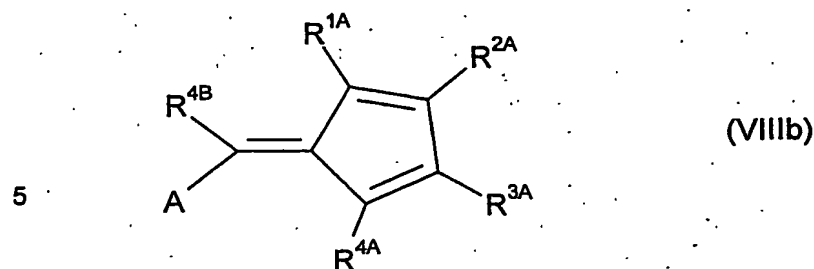
$M^B$  ein Metall der Gruppe 1 oder 2 des Periodensystems der Elemente,

35  $X^B$  Halogen,  $C_1$ - $C_{10}$ -Alkyl, Alkoxy mit jeweils 1 bis 20 C-Atomen im Alkylrest und/oder 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest, oder  $R^{2B}$  und

b 0 ist, wenn  $M^B$  ein Metall der Gruppe 1 des Periodensystems der Elemente ist und 1 ist, wenn  $M^B$  ein Metall der Gruppe 2 des Periodensystems der Elemente ist,

40 mit einem Fulven der Formel (VIIIb):





umgesetzt wird, worin die übrigen Variablen jeweils die obige Bedeutung haben.

Die Variablen und ihre bevorzugten Ausführungsformen wurden schon weiter oben beschrieben.

10

Fulvene sind seit längerem bekannt und können beispielsweise nach Freiesleben, Angew. Chem. 75 (1963), S. 576 hergestellt werden. Bevorzugt ist eines der  $R^{4B}$  in Fulven (VIIIa) gleich  $R^{1B}$  und ein weiteres gleich  $R^{2B}$  oder beide  $R^{4B}$  in Fulven (VIIIa) sind gleich  $R^{2B}$ . Bevorzugt ist  $R^{4B}$  in Fulven (VIIIb) gleich  $R^{2B}$ , insbesondere Wasserstoff.

15

Das Cyclopentadienylsystem-Anion (VII) hat als Gegenkation das Kation des  $A^-$ -Anion, bzw. des  $M^B R^{4B} X^B$ . Dies ist in der Regel ein Metall der Gruppe 1 oder 2 des Periodensystems der Elemente, welches weitere Liganden tragen kann. Besonders bevorzugt sind Lithium, Natrium oder Kalium-Kationen, welche auch neutrale Liganden wie Amine oder Ether tragen können und Magnesiumchlorid- oder Magnesiumbromid-Kation, welche ebenfalls weitere neutrale Liganden tragen können, insbesondere Lithium-, Magnesiumchlorid- oder Magnesiumbromid-Kationen.

20

In  $M^B R^{4B} X^B$  ist  $R^{4B}$  bevorzugt  $R^{1B}$ . Deartige Verbindungen sind kommerziell von FlukaAldrich erhältlich oder lassen sich beispielsweise durch Umsetzung des entsprechenden  $R^{2B}$ -Halogenides mit dem Metall  $M^B$  erhalten. Besonders bevorzugt sind Lithiumalkyle mit einer  $C_1$ - $C_{20}$  Alkyl-Gruppe, insbesondere einer  $C_1$ - $C_8$  Alkyl-Gruppe.

25

Das  $A^-$ -Anion wird dabei üblicherweise durch Metall-Halogen austausch von A-Halogen mit einer Alkylmetall-Verbindung, welche ein Metall der Gruppen 1 oder 2 enthält, insbesondere Lithium-, Magnesiumchlorid- oder Magnesiumbromid-Kationen erhalten. Geeignet sind beispielsweise Lithiumalkyle, Magnesiumalkyle, Magnesium(alkyl)halogenide, oder Gemische davon. Das molare Verhältnis von Alkylmetall-Verbindung zu A-Halogen ist dabei üblicherweise im Bereich von 0,4:1 bis 100:1, bevorzugt im Bereich 0,9:1 bis 10:1 und besonders bevorzugt 0,95:1 bis 1,1:1. Beispiele für derartige Reaktionen sind unter anderem von Furukawa et al. in Tet. Lett. 28 (1987), 5845 beschrieben.

30

35

Als Lösungsmittel zur Deprotonierung können alle aprotischen Lösungsmittel verwendet werden, insbesondere aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe wie beispielsweise n-Pentan, n-Hexan, iso-Hexan, n-Heptan, iso-Heptan, Decalin, Benzol, Toluol, Ethylbenzol oder Xylol oder Ether wie Diethylether, Dibutylether, Tetrahydrofuran, Dimethoxyethan oder Diethylenglykoldi-

40

methylether und Gemische davon. Die Deprotonierung kann bei Temperaturen von -100 bis +160°C, insbesondere von -80 bis 100°C ausgeführt werden. Bei Temperaturen über 40°C werden bevorzugt aromatische oder aliphatische Lösungsmittel verwendet, die keinen oder nur geringe Anteile an Ether als Lösungsmittel haben.

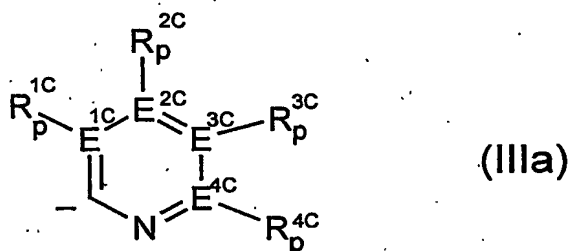
5

Das unsubstituierte, substituiertes oder kondensiertes, heteroaromatisches Ringsystem A hat die gleiche Bedeutung wie weiter oben beschrieben. Die Reste  $R^{1B}$  und  $R^{2B}$ , sowie deren bevorzugte Ausführungsformen sind ebenfalls schon weiter oben beschrieben. Die negative Ladung am Anion  $A^-$  sitzt bevorzugt an einem Kohlenstoff von  $A^-$  benachbart zu einem Heteroatom von  $A^-$ , insbesondere von einem Stickstoffatom, falls  $A^-$  ein solches enthält. Bevorzugt ist  $A^-$  2-Furyl, 2-Thienyl, 2-Pyrrolyl, 3-Isioxazolyl, 5-Isioxazolyl, 3-Isythiazolyl, 5-Isythiazolyl, 1-Pyrazolyl, 3-Pyrazolyl, 5-Pyrazolyl, 2-Oxazolyl, 4-Oxazolyl, 5-Oxazolyl, 2-Thiazolyl, 4-Thiazolyl, 5-Thiazolyl, 2-Imidazolyl, 4-Imidazolyl, 5-Imidazolyl, 1,2,4-Oxadiazol-3-yl, 1,2,4-Oxadiazol-5-yl, 1,3,4-Oxadiazol-2-yl oder 1,2,4-Triazol-3-yl, 2-Pyridinyl, 2-Phosphabenzolyl, 3-Pyridazinyl, 2-Pyrimidinyl, 4-Pyrimidinyl, 2-Pyrazinyl, 1,3,5-Triazin-2-yl, 1,2,4-Triazin-3-yl, 1,2,4-Triazin-5-yl, 1,2,4-Triazin-6-yl, 2-Indolyl, 7-Indolyl, 2-Cumaronyl, 7-Cumaronyl, 2-Thionaphthenyl, 7-Thionaphthenyl, 3-Indazolyl, 7-Indazolyl, 2-Benzimidazolyl oder 7-Benzimidazolyl, 2-Chinolyl, 8-Chinolyl, 3-Cinnolyl, 8-Cinnolyl, 1-Phthalazyl, 2-Chinazolyl, 4-Chinazolyl, 8-Chinazolyl, 5-Chinoxalyl, 4-Acridyl, 1-Phenanthridyl oder 1-Phenazyl.

20

Bevorzugt ist das  $A^-$ -Anion eine Gruppe der Formel (IIIa)

25



, worin die Variablen folgende Bedeutung haben:

30

$E^{1C}-E^{4C}$  Kohlenstoff oder Stickstoff,

35

$R^{1C}-R^{4C}$  unabhängig voneinander Wasserstoff,  $C_1-C_{20}$ -Alkyl,  $C_2-C_{20}$ -Alkenyl,  $C_6-C_{20}$ -Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest oder  $SiR^{5C}_3$  bedeutet, wobei die organischen Reste  $R^{1C}-R^{4C}$  auch durch Halogene oder Stickstoff und weitere  $C_1-C_{20}$ -Alkyl,  $C_2-C_{20}$ -Alkenyl,  $C_6-C_{20}$ -Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest oder  $SiR^{5C}_3$  substituiert sein können und je zwei vicinale Reste  $R^{1C}-R^{4C}$  auch zu einem fünf- oder sechsgliedrigen Ring verbunden sein können,

40

$R^{5C}$  unabhängig voneinander Wasserstoff,  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkyl,  $C_2$ - $C_{20}$ -Alkenyl,  $C_6$ - $C_{20}$ -Aryl oder Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest. bedeutet und je zwei Reste  $R^{5C}$  auch zu einem fünf- oder sechsgliedrigen Ring verbunden sein können und

p 0 ist, wenn  $E^{1C}$ - $E^{4C}$  gleich Stickstoff bedeutet und 1 ist, wenn  $E^{1C}$ - $E^{4C}$  gleich Kohlenstoff bedeutet.

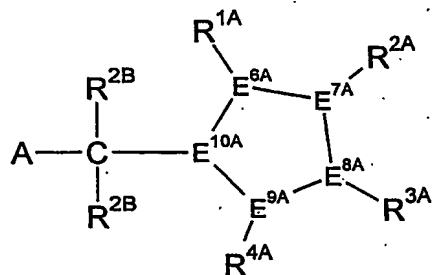
Insbesondere sind 0 oder 1  $E^{1C}$ - $E^{4C}$  gleich Stickstoff und die übrigen Kohlenstoff. Besonders bevorzugte A<sup>-</sup>-Systeme sind 2-Pyridinyl, 3-Pyridazinyl, 2-Pyrimidinyl, 4-Pyrimidinyl, 2-Pyrazinyl, 2-Chinoly, 3-Cinnolyl, 2-Chinazolyl oder 4-Chinazolyl.

Das nach Metall-Halogen-Austausch entstandene A<sup>-</sup>-Anion kann isoliert oder bevorzugt ohne weitere Isolierung mit dem Fulven (VIIIa) umgesetzt werden. Als Lösungsmittel zur weiteren Reaktion können alle aprotischen Lösungsmittel verwendet werden, insbesondere aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe wie beispielsweise n-Pentan, n-Hexan, iso-Hexan, n-Heptan, iso-Heptan, Decalin, Benzol, Toluol, Ethylbenzol oder Xylol oder Ether wie Diethylether, Diäthylether, Tetrahydrofuran, Dimethoxyethan oder Diethylenglykoldimethylether und Gemische davon. Die Deprotonierung kann bei Temperaturen von -100 bis +160°C, bevorzugt von -80 bis 100°C und besonders bevorzugt von 0 bis 60°C ausgeführt werden. Bei Temperaturen über 40°C werden bevorzugt aromatische oder aliphatische Lösungsmittel verwendet, die keinen oder nur geringe Anteile an Ether als Lösungsmittel haben.

Das so erhaltene Cyclopentadienylsystem-Anionen (VII) kann dann weiter mit der entsprechenden Übergangsmetallverbindung, z.B. mit Chromtrichlorid-Tris(Tetrahydrofuran), zum entsprechenden Monocyclopentadienylkomplex (A) umgesetzt werden.

Des weiteren wurde eine Verfahren zur Herstellung von Cyclopentadiensystemen der Formel (VIIa) gefunden,

30



(VIIa)

35

worin die Variablen folgende Bedeutung haben:

$E^{6A}$ - $E^{10A}$  Kohlenstoff, wobei jeweils vier benachbarte  $E^{6A}$ - $E^{10A}$  ein konjugiertes Diensystem bilden und das verbleibende der  $E^{6A}$ - $E^{10A}$  zusätzlich einen Wasserstoff trägt,

40

$R^{1A}-R^{4A}$  unabhängig voneinander Wasserstoff,  $C_1-C_{20}$ -Alkyl,  $C_2-C_{20}$ -Alkenyl,  $C_6-C_{20}$ -Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest,  $NR^{6A}_2$ ,  $N(SiR^{6A}_3)_2$ ,  $OR^{6A}$ ,  $OSiR^{6A}_3$ ,  $SiR^{6A}_3$ , wobei die organischen Reste  $R^{1A}-R^{4A}$  auch durch Halogene substituiert sein können und je zwei vicinale Reste  $R^{1A}-R^{4A}$  auch zu einem fünf- oder sechsgliedrigen Ring verbunden sein können, und/oder dass zwei vicinale Reste  $R^{1A}-R^{4A}$  zu einem Heterocyclus verbunden sind, welcher mindestens ein Atom aus der Gruppe N, P, O oder S enthält,

$R^{6A}$  unabhängig voneinander Wasserstoff,  $C_1-C_{20}$ -Alkyl,  $C_2-C_{20}$ -Alkenyl,  $C_6-C_{20}$ -Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest und je zwei geminale Reste  $R^{6A}$  auch zu einem fünf- oder sechsgliedrigen Ring verbunden sein können.

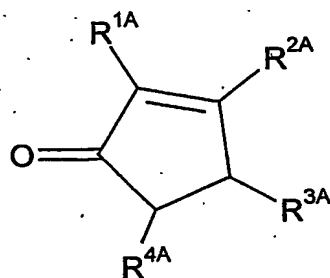
A ein unsubstituiertes, substituiertes oder kondensiertes, heteroaromatisches Ringsystem,

$R^{2B}$  unabhängig voneinander Wasserstoff,  $C_1-C_{20}$ -Alkyl,  $C_2-C_{20}$ -Alkenyl,  $C_6-C_{20}$ -Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest oder  $SiR^{3B}_3$  bedeutet, wobei die organischen Reste  $R^{2B}$  auch durch Halogene substituiert sein können und  $R^{2B}$  und A auch zu einem fünf- oder sechsgliedrigen Ring verbunden sein können,

$R^{3B}$  unabhängig voneinander Wasserstoff,  $C_1-C_{20}$ -Alkyl,  $C_2-C_{20}$ -Alkenyl,  $C_6-C_{20}$ -Aryl oder Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest bedeutet und je zwei Reste  $R^{3B}$  auch zu einem fünf- oder sechsgliedrigen Ring verbunden sein können,

dadurch gekennzeichnet, dass es den folgenden Schritt enthält:

a") die Umsetzung eines  $A-CR^{2B}R^{2B}$ -Anions, insbesondere  $A-CR^{1B}R^{2B}$ -Anions, mit einem Cyclopentenon-System der Formel (IX)



(IX)

, worin die Variablen die obige Bedeutung haben.

Die Variablen und deren bevorzugte Ausführungsformen wurden weiter oben beschrieben und

gelten auch in diesem Verfahren. Bevorzugt ist ein  $R^{2B}$  des  $A-CR^{2B}R^{2B}$ -Anions und damit in Formel (VIIa) gleich  $R^{1B}$ .

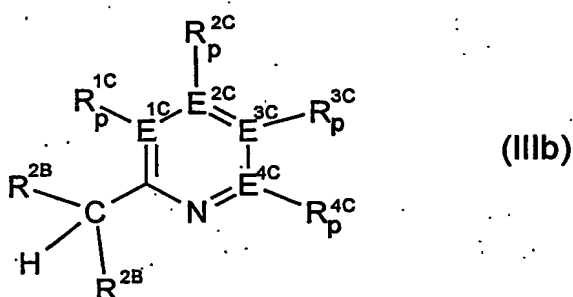
5 Das Kation des  $A-CR^{2B}R^{2B}$ -Anions und insbesondere des  $A-CR^{1B}R^{2B}$ -Anions ist in der Regel ein Metall der Gruppe 1 oder 2 des Periodensystems der Elemente, welches weitere Liganden tragen kann. Besonders bevorzugt sind Lithium, Natrium oder Kalium-Kationen, welche auch neutrale Liganden wie Amine oder Ether tragen können und Magnesiumchlorid- oder Magnesiumbromid-Kation, welche ebenfalls weitere neutrale Liganden tragen können.

10 Das  $A-CR^{2B}R^{2B}$ -Anion, insbesondere das  $A-CR^{1B}R^{2B}$ -Anion, wird dabei üblicherweise durch Deprotonierung von  $A-CR^{2B}R^{2B}H$ , insbesondere von  $A-CR^{1B}R^{2B}H$  erhalten. Dazu können starke Basen, wie beispielsweise Lithiumalkyle, Natriumhydrid, Natriumamide, Natriumalkoxide, Natriumalkyle, Kaliumhydrid, Kaliumamide, Kaliumalkoxide, Kaliumalkyle, Magnesiumalkyle, Magnesium(alkyl)-halogenide, oder Gemische davon eingesetzt werden. Das molare Verhältnis von Base zu  $A-$   
15  $CR^{2B}R^{2B}H$  ist dabei üblicherweise im Bereich von 0,4:1 bis 100:1, bevorzugt im Bereich 0,9:1 bis 10:1 und besonders bevorzugt 0,95:1 bis 1,1:1. Beispiele für derartige Deprotonierungen sind in L. Brandsma, Preparative polar organometallic chemistry 2, S.133-142 beschrieben.

Als Lösungsmittel im Deprotonierungsschritt können alle aprotischen Lösungsmittel verwendet  
20 werden, insbesondere aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe wie beispielsweise n-Pentan, n-Hexan, iso-Hexan, n-Heptan, iso-Heptan, Decalin, Benzol, Toluol, Ethylbenzol oder Xylol oder Ether wie Diethylether, Dibutylether, Tetrahydrofuran, Dimethoxyethan oder Diethylenglykoldimethylether und Gemische davon. Die Deprotonierung kann bei Temperaturen von -100 bis +160°C, insbesondere von -80 bis 100°C ausgeführt werden. Bei Temperaturen über 40°C  
25 werden bevorzugt aromatische oder aliphatische Lösungsmittel verwendet, die keinen oder nur geringe Anteile an Ether als Lösungsmittel haben.

Das unsubstituierte, substituiertes oder kondensiertes, heteroaromatisches Ringsystem A hat die gleiche Bedeutung wie weiter oben beschrieben und trägt eine  $CR^{2B}R^{2B}H$ -Gruppe, insbesondere  
30 eine  $CR^{1B}R^{2B}H$ -Gruppe. Die Reste  $R^{1B}$  und  $R^{2B}$ , sowie deren bevorzugte Ausführungsformen sind ebenfalls schon weiter oben beschrieben. Diese Gruppe sitzt bevorzugt in ortho-Position zu einem Heteroatom von A, insbesondere von einem Stickstoffatom, falls A ein solche enthält. Bevorzugt ist  $A-CR^{2B}R^{2B}H$  2-Methylfuran, 2,5-Dimethylfuran, 2-Ethylfuran, 1,2-Dimethylpyrrol, 1,2,3-Tri-  
35 methylpyrrol, 1,3-Dimethylpyrazol, 1,2-Dimethylimidazol, 1-Decyl-2-Methylimidazol, 1-Methyl-2-Undecylimidazol, 2-Picolin, 2-Ethylpyridin, 2-Propylpyridin, 2-Benzylpyridin, 2,6-Lutidin, 2,4-Lutidin, 2,5-Lutidin, 2,3-Cycloheptenopyridin, 5-Ethyl-2-Methylpyridin, 2,4,6-Collidin, 3-Methylpyridazin, 4-Methylpyrimidin, 4,6-Dimethylpyrimidin, 2-Methylpyrazin, 2-Ethylpyrazin, 2,6-Dimethylpyrazin, 2,5-Dimethylpyrazin, 2,3-Dimethylpyrazin, 2,3-Diethylpyrazin, Tetrahydrochinoxalin, Tetramethylpyrazin, Chinaldin, 2,4-Dimethylchinolin, 2,6-Dimethylchinolin, 2,7-Dimethylchinoxalin, 2-Methylchinoxalin, 2,3-Dimethylchinoxalin oder Neocuproin.  
40

Bevorzugt ist  $A-CR^{2B}R^{2B}H$  insbesondere eine Gruppe der Formel (IIIb)



, worin die Variablen folgende Bedeutung haben:

$E^{1C}-E^{4C}$  Kohlenstoff oder Stickstoff,

15  $R^{1C}-R^{4C}$  unabhängig voneinander Wasserstoff,  $C_1-C_{20}$ -Alkyl,  $C_2-C_{20}$ -Alkenyl,  $C_6-C_{20}$ -Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest oder  $SiR^{5C}_3$  bedeutet, wobei die organischen Reste  $R^{1C}-R^{4C}$  auch durch Halogene oder Stickstoff und weitere  $C_1-C_{20}$ -Alkyl,  $C_2-C_{20}$ -Alkenyl,  $C_6-C_{20}$ -Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest oder  $SiR^{5C}_3$  substituiert sein können und je zwei vicinale Reste  $R^{1C}-R^{4C}$  oder  $R^{1C}$  und  $R^{1B}$  auch zu einem fünf- oder sechsgliedrigen Ring verbunden sein können,

20

25  $R^{5C}$  unabhängig voneinander Wasserstoff,  $C_1-C_{20}$ -Alkyl,  $C_2-C_{20}$ -Alkenyl,  $C_6-C_{20}$ -Aryl oder Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest bedeutet und je zwei Reste  $R^{5C}$  auch zu einem fünf- oder sechsgliedrigen Ring verbunden sein können,

30 p 0 ist, wenn  $E^{1C}-E^{4C}$  gleich Stickstoff bedeutet und 1 ist, wenn  $E^{1C}-E^{4C}$  gleich Kohlenstoff bedeutet und

35  $R^{2B}$  unabhängig voneinander Wasserstoff,  $C_1-C_{20}$ -Alkyl,  $C_2-C_{20}$ -Alkenyl,  $C_6-C_{20}$ -Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest oder  $SiR^{3B}_3$  bedeutet, wobei die organischen Reste  $R^{2B}$  auch durch Halogene substituiert sein können und  $R^{2B}$  und A auch zu einem fünf- oder sechsgliedrigen Ring verbunden sein können, wobei ein  $R^{2B}$  bevorzugt  $R^{1B}$  ist.

Insbesondere sind 0 oder 1  $E^{1C}-E^{4C}$  gleich Stickstoff und die übrigen Kohlenstoff. Besonders bevorzugte  $A-CR^{2B}R^{2B}H$  Systeme sind 2-Picolin, 2-Ethylpyridin, 2-Propylpyridin, 2-Benzylpyridin, 2,6-Lutidin, 2,4-Lutidin, 2,5-Lutidin, 2,3-Cycloheptenopyridin, 5-Ethyl-2-Methylpyridin, 2,4,6-Colli-

40 din, 3-Methylpyridazin, 4-Methylpyrimidin, 4,6-Dimethylpyrimidin, 2-Methylpyrazin, 2-Ethylpyrazin,

2,6-Dimethylpyrazin, 2,5-Dimethylpyrazin, 2,3-Dimethylpyrazin, 2,3-Diethylpyrazin, Tetrahydrochinoxalin, Tetramethylpyrazin, Chinaldin, 2,4-Dimethylchinolin, 2,6-Dimethylchinolin, 2,7-Dimethylchinolin, 2-Methylchinoxalin, 2,3-Dimethylchinoxalin oder Neocuproin.

- 5 Das nach Deprotonierung entstandene  $A-CR^{2B}R^{2B-}$ -Anion, insbesondere das  $A-CR^{1B}R^{2B-}$ -Anion kann isoliert oder bevorzugt ohne weitere Isolierung mit dem Cyclopentenon (IX) umgesetzt werden. Als Lösungsmittel zur weiteren Reaktion können alle aprotischen Lösungsmittel verwendet werden, insbesondere aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe wie beispielsweise n-Pentan, n-Hexan, iso-Hexan, n-Heptan, iso-Heptan, Decalin, Benzol, Toluol, Ethylbenzol oder Xylol
- 10 oder Ether wie Diethylether, Dibutylether, Tetrahydrofuran, Dimethoxyethan oder Diethylenglykoldimethylether und Gemische davon. Die Reaktion mit dem Cyclopentenon (IX) kann bei Temperaturen von -100 bis +160°C, bevorzugt von -80 bis 100°C und besonders bevorzugt von 0 bis 60°C ausgeführt werden. Bei Temperaturen über 40°C werden bevorzugt aromatische oder aliphatische Lösungsmittel verwendet, die keinen oder nur geringe Anteile an Ether als Lösungsmittel haben.
- 15

- Das durch die Reaktion des  $A-CR^{2B}R^{2B-}$ -Anion mit dem Cyclopentenon (IX) entstandene Cyclopentenolat wird üblicherweise vor der Entwässerung protoniert. Das kann beispielsweise durch geringe Mengen an Säure, wie beispielsweise HCl, oder durch wässrige Aufarbeitung erfolgen.
- 20 Anschliessend wird das so erhaltene Zwischenprodukt, ein Cyclopentenol, dehydratisiert. Dies wird oft unter Zugabe katalytischer Mengen an Säure, wie HCl oder p-Toluolsulfonsäure oder Jod durchgeführt. Die Entwässerung kann bei Temperaturen von -10 bis +160°C, bevorzugt von 0 bis 100°C und besonders bevorzugt von 20 bis 80°C ausgeführt werden. Als Lösungsmittel können beispielsweise aprotischen Lösungsmittel verwendet werden, insbesondere aliphatische und
- 25 aromatische Kohlenwasserstoffe wie beispielsweise n-Pentan, n-Hexan, iso-Hexan, n-Heptan, iso-Heptan, Decalin, Benzol, Toluol, Ethylbenzol oder Xylol oder Ether wie Diethylether, Dibutylether, Tetrahydrofuran, Dimethoxyethan oder Diethylenglykoldimethylether und Gemische davon. Besonders gut geeignet sind Toluol oder Heptan. Oftmals werden für die Entwässerung auch Wasserabscheider benutzt.

- 30 Diese Methode zur Darstellung der Cyclopentadiensysteme (VIIa) ist besonders günstig, da sie mit einfachen Ausgangsstoffen erfolgt und gute Ausbeuten ergibt. Die dabei entstehenden Nebenprodukte (dehydratisierung in Exostellung) können durch die weiteren Umsetzungen zu Monocyclopentadienylkomplex einfach abgetrennt werden. Das so erhaltene Cyclopentadiensystem
- 35 (VIIa) kann dann nach den üblichen Methoden deprotoniert werden, beispielsweise mit Kaliumhydrid oder n-Butyllithium, und weiter mit der entsprechenden Übergangsmetallverbindung, z.B. Chromtrichlorid-Tris(Tetrahydrofuran), zum entsprechenden Monocyclopentadienylkomplex (A) umgesetzt werden. Die Nebenprodukte gehen keine dieser Reaktionen ein. Des weiter kann Cyclopentadienylsystem (VIIa) auch direkt beispielsweise mit Chromamiden zum Monocyclopentadienylkomplex (A) umgesetzt werden in Analogie zum Verfahren in EP-A-742 046.
- 40

Die erfindungsgemässen Monocyclopentadienylkomplexe können allein oder mit weiteren Komponenten als Katalysatorsystem zur Olefinpolymerisation verwendet werden. Es wurden weiterhin Katalysatorsysteme zur Olefinpolymerisation gefunden, enthaltend

- 5 A) mindestens einen erfindungsgemässen Monocyclopentadienylkomplex
- B) optional einen organischen oder anorganischen Träger,
- C) optional eine oder mehrere aktivierende Verbindungen,
- 10 D) optional ein oder mehrere zur Olefinpolymerisation geeignete Katalysatoren und
- E) optional eine oder mehrere Metallverbindungen mit einem Metall der Gruppe 1, 2 oder 13 des Periodensystems.

15 So kann mehr als einer der erfindungsgemässen Monocyclopentadienylkomplexe gleichzeitig mit dem oder den zu polymerisierenden Olefinen in Kontakt gebracht werden. Dies hat den Vorteil, daß so ein weiter Bereich an Polymeren erzeugt werden kann. Auf diese Weise können z.B. bi-modale Produkte hergestellt werden.

- 20 Damit die erfindungsgemässen Monocyclopentadienylkomplexe bei Polymerisationsverfahren in der Gasphase oder in Suspension eingesetzt werden können, ist es oftmals von Vorteil, daß die Metallocene in Form eines Feststoffs eingesetzt werden, d.h. daß sie auf einen festen Träger B) aufgebracht werden. Weiterhin weisen die geträgerten Monocyclopentadienylkomplexe eine hohe
- 25 Produktivität auf. Die erfindungsgemässen Monocyclopentadienylkomplexe können daher optional auch auf einem organischen oder anorganischen Träger B) immobilisiert und in geträgerter Form in der Polymerisation verwendet werden. Dadurch können beispielsweise Reaktorablagerungen vermieden werden und die Polymermorphologie gesteuert werden. Als Trägermaterialien werden bevorzugt Kieselgel, Magnesiumchlorid, Aluminiumoxid, mesoporöse Materialien, Aluminosilikate, Hydrotalcite und organische Polymere wie Polyethylen, Polypropylen, Polystyrol, Polytetrafluorethylen oder polar funktionalisierte Polymere, wie beispielsweise Copolymere von Ethen und Acrylester, Acrolein oder Vinylacetat verwendet.

- 30 Besonders bevorzugt ist ein Katalysatorsystem enthaltend einen erfindungsgemässen Monocyclopentadienylkomplex und mindestens einen aktivierende Verbindung C), welches zusätzlich eine Trägerkomponente B) enthält.

- Um ein solches geträgertes Katalysatorsystem zu erhalten, kann das trägerlose Katalysatorsystem mit einer Trägerkomponente B) umgesetzt werden. Prinzipiell ist die Reihenfolge der Zusammengabe von Trägerkomponente B), erfindungsgemäßem Monocyclopentadienylkomplex A)
- 40



und der aktivierenden Verbindung C) beliebig. Der erfindungsgemäße Monocyclopentadienylkomplex A) und die aktivierende Verbindung C) können unabhängig voneinander oder gleichzeitig fixiert werden. Nach den einzelnen Verfahrensschritten kann der Feststoff mit geeigneten inerten Lösungsmitteln wie z. B. aliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffen gewaschen werden.

In einer bevorzugten Form der Darstellung des geträgerten Katalysatorsystems wird mindestens einer der erfindungsgemäßen Monocyclopentadienylkomplexe in einem geeigneten Lösungsmittel mit mindestens einer aktivierenden Verbindung C) in Kontakt gebracht, wobei bevorzugt ein lösliches Reaktionsprodukt, ein Addukt oder ein Gemisch erhalten wird. Die so erhaltene Zubereitung wird dann mit dem dehydratisierten oder inertisierten Trägermaterial vermischt, das Lösungsmittel entfernt und das resultierende geträgerte Monocyclopentadienylkomplex-Katalysatorsystem getrocknet, um sicherzustellen, daß das Lösungsmittel vollständig oder zum größten Teil aus den Poren des Trägermaterials entfernt wird. Der geträgerte Katalysator wird als frei fließendes Pulver erhalten. Beispiele für die technische Realisierung des obigen Verfahrens sind in WO 96/00243, WO 98/40419 oder WO 00/05277 beschrieben. Eine weitere bevorzugte Ausführungsform ist, zunächst die aktivierende Verbindung C) auf der Trägerkomponente B) zu erzeugen und anschließend diese geträgerte Verbindung mit dem erfindungsgemäßen Monocyclopentadienylkomplex A) in Kontakt zu bringen.

Als Trägerkomponente B) werden vorzugsweise feinteilige Träger eingesetzt, die ein beliebiger organischer oder anorganischer Feststoff sein können. Insbesondere kann die Trägerkomponente B) ein poröser Träger wie Talk, ein Schichtsilikat, wie Montmorillonot, Mica oder Glimmer, ein anorganisches Oxid oder ein feinteiliges Polymerpulver (z.B. Polyolefin oder polar funktionalisiertes Polymer) sein.

Die verwendeten Trägermaterialien weisen vorzugsweise eine spezifische Oberfläche im Bereich von 10 bis 1000 m<sup>2</sup>/g, ein Porenvolumen im Bereich von 0,1 bis 5 ml/g und eine mittlere Partikelgröße von 1 bis 500 µm auf. Bevorzugt sind Träger mit einer spezifischen Oberfläche im Bereich von 50 bis 700 m<sup>2</sup>/g, einem Porenvolumen im Bereich zwischen 0,4 und 3,5 ml/g und einer mittleren Partikelgröße im Bereich von 5 bis 350 µm. Besonders bevorzugt sind Träger mit einer spezifischen Oberfläche im Bereich von 200 bis 550 m<sup>2</sup>/g, einem Porenvolumen im Bereich zwischen 0,5 bis 3,0 ml/g und einer mittleren Partikelgröße von 10 bis 150 µm.

Der anorganische Träger kann einer thermischen Behandlung z.B. zur Entfernung von adsorbiertem Wasser unterzogen werden. Eine solche Trocknungsbehandlung wird in der Regel bei Temperaturen im Bereich von 80 bis 300°C, vorzugsweise von 100 bis 200°C durchgeführt, wobei die Trocknung bei 100 bis 200°C bevorzugt unter Vakuum und/oder Inertgasüberlagerung (z. B. Stickstoff) erfolgt, oder der anorganische Träger kann bei Temperaturen von 200 bis 1000°C calciniert werden, um gegebenenfalls die gewünschte Struktur des Festkörpers und/oder die ge-

wünschte OH-Konzentration auf der Oberfläche einzustellen. Der Träger kann auch chemisch behandelt werden, wobei übliche Trocknungsmittel wie Metallalkyle, bevorzugt Aluminiumalkyle, Chlorsilane oder  $\text{SiCl}_4$ , aber auch Methylalumoxan zum Einsatz kommen können. Entsprechende Behandlungsmethoden werden zum Beispiel in WO 00/31090 beschrieben.

5

Das anorganische Trägermaterial kann auch chemisch modifiziert werden. Beispielsweise führt die Behandlung von Kieselgel mit  $\text{NH}_4\text{SiF}_6$  oder anderen Fluorierungsmitteln zur Fluorierung der Kieselgeloberfläche oder die Behandlung von Kieselgelen mit Silanen, die Stickstoff-, Fluor- oder Schwefelhaltige Gruppen enthalten, führen zu entsprechend modifizierten Kieselgeloberflächen.

10

Organische Trägermaterialien wie feinteilige Polyolefinpulver (z.B. Polyethylen, Polypropylen oder Polystyrol) können auch verwendet werden und sollten vorzugsweise ebenfalls vor dem Einsatz von anhaftender Feuchtigkeit, Lösungsmittelresten oder anderen Verunreinigungen durch entsprechende Reinigungs- und Trocknungsoperationen befreit werden. Es können auch funktionalisierte Polymerträger, z. B. auf Basis von Polystyrol, Polyethylen oder Polypropylen, eingesetzt werden, über deren funktionelle Gruppen, zum Beispiel Ammonium- oder Hydroxygruppen, mindestens eine der Katalysatorkomponenten fixiert werden kann.

15

Geeignete anorganische Oxide als Trägerkomponente B) finden sich in den Gruppen 2, 3, 4, 5, 13, 14, 15 und 16 des Periodensystems der Elemente. Beispiele für als Träger bevorzugte Oxide umfassen Siliziumdioxid, Aluminiumoxid, sowie Mischoxide der Elemente Calcium, Aluminium, Silizium, Magnesium oder Titan sowie entsprechende Oxid-Mischungen. Andere anorganische Oxide, die allein oder in Kombination mit den zuletzt genannten bevorzugten oxidischen Trägern eingesetzt werden können, sind z.B.  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{AlPO}_4$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$  oder Mischungen davon.

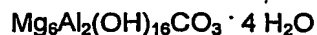
25

Als feste Trägermaterialien B) für Katalysatoren für die Olefinpolymerisation werden bevorzugt Kieselgele verwendet, da sich aus diesem Material Partikel herstellen lassen, die in ihrer Größe und Struktur als Träger für die Olefinpolymerisation geeignet sind. Besonders bewährt haben sich dabei sprühgetrocknete Kieselgele, bei denen es sich um sphärische Agglomerate aus kleineren granulären Partikel, den sogenannten Primärpartikeln, handelt. Die Kieselgele können dabei vor ihrer Verwendung getrocknet und/oder calciniert werden.

30

Ebenfalls bevorzugte Träger B) sind Hydrotalcite und calcinierte Hydrotalcite. In der Mineralogie wird als Hydrotalcit ein natürliches Mineral mit der Idealformel

35



bezeichnet, dessen Struktur sich von derjenigen des Brucits  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  ableitet. Brucit kristallisiert in einer Schichtstruktur mit den Metallionen in Oktaederlücken zwischen zwei Schichten aus

40

dichtgepackten Hydroxylionen, wobei nur jede zweite Schicht der Oktaederlücken besetzt ist. Im Hydrotalcit sind einige Magnesiumionen durch Aluminiumionen ersetzt, wodurch das Schichtpaket eine positive Ladung erhält. Diese wird durch die Anionen ausgeglichen, die sich zusammen mit Kristallwasser in den Zwischenschichten befinden.

5

Entsprechende Schichtstrukturen finden sich nicht nur bei Magnesium–Aluminium–Hydroxiden, sondern allgemein bei schichtförmig aufgebauten, gemischten Metallhydroxiden der allgemeinen Formel

10



15

in der M(II) ein zweiwertiges Metall wie Mg, Zn, Cu, Ni, Co, Mn, Ca und/oder Fe und M(III) ein dreiwertiges Metall wie Al, Fe, Co, Mn, La, Ce und/oder Cr ist, x für Zahlen von 0,5 bis 10 in 0,5 Schritten, A für ein interstitielles Anion und n für die Ladung des interstitiellen Anions steht, die von 1 bis 8, üblicherweise von 1 bis 4 betragen kann und z eine ganze Zahl von 1 bis 6, insbesondere von 2 bis 4 bedeutet. Als interstitielle Anionen kommen organische Anionen wie Alkoholatanionen, Alkylethersulfate, Arylethersulfate oder Glykoethersulfate, anorganische Anionen wie insbesondere Carbonat, Hydrogencarbonat, Nitrat, Chlorid, Sulfat oder  $B(OH)_4^-$  oder Polyoxometallanionen wie  $Mo_7O_{24}^{6-}$  oder  $V_{10}O_{28}^{6-}$  in Betracht. Es kann sich jedoch auch um eine Mischung mehrerer solcher Anionen handeln.

20

Dementsprechend sollen alle derartigen schichtförmig aufgebauten, gemischten Metallhydroxide als Hydrotalcite im Sinne der vorliegenden Erfindung verstanden werden.

25

Aus Hydrotalciten lassen sich durch Calcinieren, d.h. Erwärmen, die sogenannten calcinierten Hydrotalcite herstellen, wodurch u.a. der gewünschte Gehalt an Hydroxylgruppen eingestellt werden kann. Weiterhin verändert sich auch die Struktur des Kristallaufbaus. Die Herstellung der erfindungsgemäß eingesetzten calcinierten Hydrotalcite erfolgt üblicherweise bei Temperaturen oberhalb von 180°C. Bevorzugt ist eine Calcinierung für eine Zeitdauer von 3 bis 24 Stunden bei

30

Temperaturen von 250°C bis 1000°C und insbesondere von 400°C bis 700°C. Gleichzeitiges Überleiten von Luft oder Inertgas oder Anlegen von Vakuum ist möglich.

35

Beim Erhitzen geben die natürlichen oder synthetischen Hydrotalcite zunächst Wasser ab, d.h. es erfolgt eine Trocknung. Beim weiteren Erhitzen, dem eigentlichen Calcinieren, wandeln sich die Metallhydroxide unter Abspaltung von Hydroxylgruppen und interstitiellen Anionen in die Metalloxide um, wobei auch in den calcinierten Hydrotalciten noch OH-Gruppen oder interstitielle Anionen wie Carbonat enthalten sein können. Ein Maß hierfür ist der Glühverlust. Dieser ist der Gewichtsverlust, den eine Probe erleidet, die in zwei Schritten zunächst für 30 min bei 200°C in einem Trockenschrank und dann für 1 Stunde bei 950°C in einem Muffelofen erhitzt wird.

40

Bei den als Komponente B) eingesetzten calcinierten Hydrotalciten handelt es sich somit um Mischoxide der zwei- und dreiwertigen Metalle M(II) und M(III), wobei das molare Verhältnis von M(II) zu M(III) in der Regel im Bereich von 0,5 bis 10, bevorzugt von 0,75 bis 8 und insbesondere von 1 bis 4 liegt. Weiterhin können noch übliche Mengen an Verunreinigungen, beispielsweise an Si, Fe, Na, Ca oder Ti und auch Chloride und Sulfate enthalten sein.

Bevorzugte calcinierte Hydrotalcite B) sind Mischoxide, bei denen M(II) Magnesium und M(III) Aluminium ist. Entsprechende Aluminium-Magnesium-Mischoxide sind von der Fa. Condea Chemie GmbH (jetzt Sasol Chemie), Hamburg unter dem Handelsnamen Puralox Mg erhältlich.

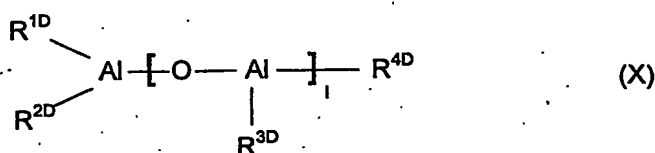
Bevorzugt sind weiterhin calcinierte Hydrotalcite, in denen die strukturelle Umwandlung nahezu oder vollständig abgeschlossen ist. Eine Calcinierung, d.h. eine Umwandlung der Struktur läßt sich beispielsweise anhand von Röntgendiffraktogrammen feststellen.

Die eingesetzten Hydrotalcite, calcinierten Hydrotalcite oder Kieselgele werden in der Regel als feinteilige Pulver mit einem mittleren Teilchendurchmesser D50 von 5 bis 200  $\mu\text{m}$ , vorzugsweise von 10 bis 150  $\mu\text{m}$ , besonders bevorzugt von 15 bis 100  $\mu\text{m}$  und insbesondere von 20 bis 70  $\mu\text{m}$  eingesetzt und weisen üblicherweise Porenvolumina von 0,1 bis 10  $\text{cm}^3/\text{g}$ , bevorzugt von 0,2 bis 5  $\text{cm}^3/\text{g}$ , und spezifische Oberflächen von 30 bis 1000  $\text{m}^2/\text{g}$ , bevorzugt von 50 bis 800  $\text{m}^2/\text{g}$  und insbesondere von 100 bis 600  $\text{m}^2/\text{g}$  auf. Die erfindungsgemässen Monocyclopentadienylkomplexe werden dabei bevorzugt in einer Menge aufgebracht, dass die Konzentration Monocyclopentadienylkomplexe im fertigen Katalysatorsystem 5 bis 200  $\mu\text{mol}$ , bevorzugt 20 bis 100  $\mu\text{mol}$  und besonders bevorzugt 25 bis 70  $\mu\text{mol}$  pro g Träger B) beträgt.

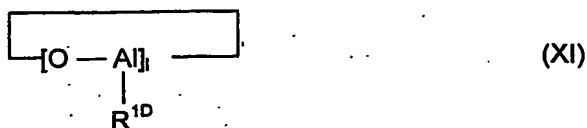
Die erfindungsgemässen Monocyclopentadienylkomplexe sind für sich teilweise nur wenig polymerisationsaktiv und werden dann mit einem Aktivator, der Komponente C), in Kontakt gebracht um gute Polymerisationsaktivität entfalten zu können. Weiterhin enthält das Katalysatorsystem daher optional als Komponente C) eine oder mehrere aktivierende Verbindungen, bevorzugt mindestens eine kationenbildende Verbindung C).

Geeignete Verbindungen C), die in der Lage sind, durch Reaktion mit dem Monocyclopentadienylkomplex A) diesen in eine katalytisch aktive, bzw. aktivere Verbindung zu überführen, sind z.B. Verbindungen vom Typ eines Aluminoxans, einer starken neutralen Lewis-Säure, einer ionischen Verbindung mit lewissaurem Kation oder einer ionischen Verbindung mit Brönsted-Säure als Kation.

Als Aluminoxane können beispielsweise die in der WO 00/31090, beschriebenen Verbindungen eingesetzt werden. Besonders geeignet sind offenkettige oder cyclische Aluminoxanverbindungen der allgemeinen Formeln (X) oder (XI)



5



10 wobei  $\text{R}^{1\text{D}} - \text{R}^{4\text{D}}$  unabhängig voneinander eine  $\text{C}_1 - \text{C}_6$ -Alkylgruppe bedeutet, bevorzugt eine Methyl-, Ethyl-, Butyl- oder Isobutylgruppe und  $I$  für eine ganze Zahl von 1 bis 30, bevorzugt 5 bis 25 steht.

Eine insbesondere geeignete Aluminoxanverbindung ist Methylaluminoxan.

15 Die Herstellung dieser oligomeren Aluminoxanverbindungen erfolgt üblicherweise durch kontrollierte Umsetzung einer Lösung von Trialkylaluminium mit Wasser. In der Regel liegen die dabei erhaltenen oligomeren Aluminoxanverbindungen als Gemische unterschiedlich langer, sowohl linearer als auch cyclischer Kettenmoleküle vor, so daß  $I$  als Mittelwert anzusehen ist. Die Aluminoxanverbindungen können auch im Gemisch mit anderen Metallalkylen, üblicherweise mit  
20 Aluminiumalkylen vorliegen. Als Komponente C) geeignete Aluminoxan-Zubereitungen sind kommerziell erhältlich.

Weiterhin können als Komponente C) anstelle der Aluminoxanverbindungen der allgemeinen Formeln (X) oder (XI) auch modifizierte Aluminoxane eingesetzt werden, bei denen teilweise die  
25 Kohlenwasserstoffreste oder durch Wasserstoffatome, Alkoxy-, Aryloxy-, Siloxy-, oder Amidreste ersetzt sind.

Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, die Monocyclopentadienylkomplexe A) und die Aluminoxanverbindungen in solchen Mengen zu verwenden, daß das atomare Verhältnis zwischen Aluminium aus den Aluminoxanverbindungen einschliesslich noch enthaltenem Aluminiumalkyl, und dem Übergangsmetall aus dem Monocyclopentadienylkomplex A) im Bereich von 1:1 bis 1000:1, bevorzugt von 10:1 bis 500:1 und insbesondere im Bereich von 20:1 bis 400:1, liegt.  
30

Eine weitere Art von geeigneter aktivierender Komponente C) sind die sogenannten Hydroxyaluminoxane. Diese können beispielsweise durch Zugabe von 0,5 bis 1,2 Äquivalenten Wasser, bevorzugt 0,8 bis 1,2 Äquivalenten Wasser pro Äquivalent Aluminium einer Alkylaluminiumverbindung, insbesondere Triisobutylaluminium, bei niedrigen Temperaturen, üblicherweise unter  $0^\circ\text{C}$  hergestellt werden. Derartige Verbindungen und ihre Verwendung in der Olefinpolymerisation sind beispielsweise in der WO 00/24787 beschrieben. Das atomare Verhältnis zwischen Aluminium  
40 aus der Hydroxyaluminoxan-Verbindung und dem Übergangsmetall aus dem Monocyclopentadie-

nylkomplex A) liegt üblicherweise im Bereich von 1:1 bis 100:1, bevorzugt von 10:1 bis 50:1 und insbesondere im Bereich von 20:1 bis 40:1. Bevorzugt wird eine Monocyclopentadienylmetall Di-alkylverbindung A) eingesetzt.

- 5 Als starke, neutrale Lewissäuren sind Verbindungen der allgemeinen Formel (XII)



bevorzugt, in der

10

$M^{2D}$

ein Element der 13. Gruppe des Periodensystems der Elemente bedeutet, insbesondere B, Al oder Ga, vorzugsweise B,

$X^{1D}$ ,  $X^{2D}$  und  $X^{3D}$

15

für Wasserstoff,  $C_1$ - $C_{10}$ -Alkyl,  $C_6$ - $C_{15}$ -Aryl, Alkylaryl, Arylalkyl, Halogenalkyl oder Halogenaryl mit jeweils 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atome im Arylrest oder Fluor, Chlor, Brom oder Jod stehen, insbesondere für Halogenaryle, vorzugsweise für Pentafluorphenyl.

Weitere Beispiele für starke, neutrale Lewissäuren sind in der WO 00/31090 genannt.

- 20 Insbesondere sind als Komponente C) Borane und Boroxine geeignet, wie z. B. Trialkylboran, Triarylboran oder Trimethylboroxin. Besonders bevorzugt werden Borane eingesetzt, welche mindestens zwei perfluorierte Arylreste tragen. Besonders bevorzugt sind Verbindungen der allgemeinen Formel (XII), in der  $X^{1D}$ ,  $X^{2D}$  und  $X^{3D}$  gleich sind, vorzugsweise Tris(pentafluorphenyl)-boran.

25

Geeignete Verbindungen C) werden bevorzugt aus der Reaktion von Aluminium oder Borverbindungen der Formel (XII) mit Wasser, Alkoholen, Phenolderivaten, Thiophenolderivaten oder Anilinderivaten dargestellt, wobei besonders die halogenierten und insbesondere die perfluorierten Alkohole und Phenole von Bedeutung sind. Beispiele für besonders geeignete Verbindungen sind

30

Pentafluorphenol, 1,1-Bis-(pentafluorphenyl)-methanol oder 4-Hydroxy-2,2',3,3',4,4',5,5',6,6'-nonafluorbiphenyl. Beispiele für die Kombination von Verbindungen der Formel (XII) mit Brønstedtsäuren sind insbesondere Trimethylaluminium/Pentafluorphenol, Trimethylaluminium/1-Bis-(pentafluorphenyl)-methanol, Trimethylaluminium/4-Hydroxy-2,2',3,3',4,4',5,5',6,6'-nonafluorbiphenyl, Triethylaluminium/Pentafluorphenol oder Triisobutylaluminium/Pentafluorphenol oder Triethylaluminium/4,4'-Dihydroxy-2,2',3,3',5,5',6,6'-octafluorbiphenyl Hydrat.

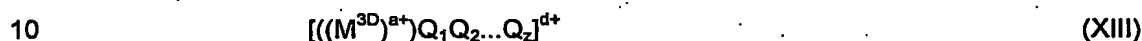
35

In weiteren geeigneten Aluminium und Bor-Verbindungen der Formel (XII) ist  $R^{1D}$  eine OH Gruppe, wie beispielsweise in Boronsäuren und Borinsäuren, wobei insbesondere Borinsäuren mit perfluorierten Arylresten, wie beispielsweise  $(C_6F_5)_2BOH$ , zu nennen sind.

40

Starke neutrale Lewissäuren, die sich als aktivierende Verbindungen C) eignen, sind auch die Reaktionsprodukte aus der Umsetzung einer Boronsäure mit zwei Äquivalenten eines Aluminiumtrialkyls oder die Reaktionsprodukte aus der Umsetzung eines Aluminiumtrialkyls mit zwei Äquivalenten einer aciden fluorierten, insbesondere perfluorierten Kohlenstoffverbindung wie Pentafluorphenol oder Bis-(pentafluorphenyl)-borinsäure.

Als ionische Verbindungen mit lewissauren Kationen sind salzartige Verbindungen des Kations der allgemeinen Formel (XIII)



geeignet, in denen

- $M^{3D}$  ein Element der 1. bis 16. Gruppe des Periodensystems der Elemente bedeutet,
- $Q_1$  bis  $Q_z$  für einfach negativ geladene Reste wie  $C_1-C_{28}$ -Alkyl,  $C_6-C_{15}$ -Aryl, Alkylaryl, Arylalkyl, Halogenalkyl, Halogenaryl mit jeweils 6 bis 20 C-Atomen im Aryl- und 1 bis 28 C-Atome im Alkylrest,  $C_3-C_{10}$ -Cycloalkyl, welches gegebenenfalls mit  $C_1-C_{10}$ -Alkylgruppen substituiert sein kann, Halogen,  $C_1-C_{28}$ -Alkoxy,  $C_6-C_{15}$ -Aryloxy, Silyl- oder Mercaptylgruppen
- a für ganze Zahlen von 1 bis 6 und
- z für ganze Zahlen von 0 bis 5 steht,
- d der Differenz  $a - z$  entspricht, wobei d jedoch größer oder gleich 1 ist.

Besonders geeignet sind Carboniumkationen, Oxoniumkationen und Sulfoniumkationen sowie kationische Übergangsmetallkomplexe. Insbesondere sind das Triphenylmethylkation, das Silberkation und das 1,1'-Dimethylferrocenylkation zu nennen. Bevorzugt besitzen sie nicht-kordinierende Gegenionen, insbesondere Borverbindungen wie sie auch in der WO 91/09882 genannt werden, bevorzugt Tetrakis(pentafluorophenyl)borat.

Salze mit nicht koordinierenden Anionen können auch durch Zusammengabe einer Bor- oder Aluminiumverbindung, z.B. einem Aluminiumalkyl, mit einer zweiten Verbindung, die durch Reaktion zwei oder mehrere Bor- oder Aluminiumatome verknüpfen kann, z.B. Wasser, und einer dritten Verbindung, die mit der Bor- oder Aluminiumverbindung eine ionisierende ionische Verbindung bildet, z.B. Triphenylchlormethan, oder optional einer Base, bevorzugt einer organischen stickstoffhaltigen Base, wie zum Beispiel einem Amin, einem Anilinderivat oder einem Stickstoff-

heterocyclus hergestellt werden. Zusätzlich kann eine vierte Verbindung, die ebenfalls mit der Bor- oder Aluminiumverbindung reagiert, z.B. Pentafluorphenol, hinzugefügt werden.

5 Ionische Verbindungen mit Brönsted-Säuren als Kationen haben vorzugsweise ebenfalls nicht-koordinierende Gegenionen. Als Brönstedsäure werden insbesondere protonierte Amin- oder Anilinderivate bevorzugt. Bevorzugte Kationen sind N,N-Dimethylanilinium, N,N-Dimethylcyclohexylammonium und N,N-Dimethylbenzylammonium sowie Derivate der beiden letztgenannten.

10 Auch Verbindungen mit anionischen Borheterocyclen, wie sie in der WO 9736937 beschrieben sind eignen sich als Komponente C), insbesondere Dimethylaniliniumboratabenzole oder Tritylboratabenzole.

Bevorzugte ionische Verbindungen C) enthalten Borate, welche mindestens zwei perfluorierte Arylreste tragen. Besonders bevorzugt sind N,N-Dimethylaniliniumtetrakis-(pentafluorophenyl)-borat und insbesondere N,N-Dimethyl-cyclohexylammoniumtetrakis(pentafluorophenyl)borat, N,N-Dimethylbenzylammoniumtetrakis(pentafluorophenyl)borat oder Trityltetrakis(pentafluorophenyl)borat.

20 Es können auch zwei oder mehrere Boratanionen und oder Borane miteinander oder ein Boratanion mit einem Boran miteinander verbunden sein, wie in dem Dianion  $[(C_6F_5)_3B-C_6F_4-B(C_6F_5)_3]^{2-}$ , dem Anion  $[(C_6F_5)_3B-CN-B(C_6F_5)_3]^-$  oder das Boratanion kann über eine Brücke mit einer geeigneten funktionellen Gruppe auf der Trägeroberfläche gebunden sein.

25 Weitere geeignete aktivierende Verbindungen C) sind in der WO 00/31090 aufgelistet.

Die Menge an starken, neutralen Lewissäuren, ionischen Verbindungen mit lewissauren Kationen oder ionischen Verbindungen mit Brönsted-Säuren als Kationen beträgt bevorzugt 0,1 bis 20 Äquivalente, bevorzugt 1 bis 10 Äquivalente, bezogen auf den Monocyclopentadienylkomplex A).

30 Geeignete aktivierende Verbindungen C) sind auch Bor-Aluminium-Verbindungen wie Di-[bis-(pentafluorophenylboryl)]methylalan. Entsprechende Bor-Aluminium-Verbindungen sind beispielsweise die in der WO 99/06414 offenbart.

35 Es können auch Gemische aller zuvor genannten aktivierenden Verbindungen C) eingesetzt werden. Bevorzugte Mischungen enthalten Aluminoxane, insbesondere Methylaluminoxan, und eine ionische Verbindung, insbesondere eine, die das Tetrakis(pentafluorophenyl)borat-Anion enthält, und/oder eine starke neutrale Lewissäure, insbesondere Tris(pentafluorophenyl)boran.

40 Vorzugsweise werden sowohl die Monocyclopentadienylkomplexe A) als auch die aktivierende Verbindungen C) in einem Lösungsmittel eingesetzt, wobei aromatische Kohlenwasserstoffe mit



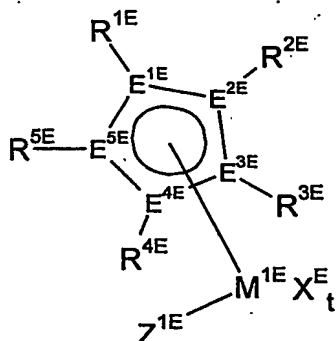
6 bis 20 C-Atomen, insbesondere Xylole, Toluol, Pentan, Hexan, Heptan oder Mischungen von diesen bevorzugt sind.

Des weiteren besteht die Möglichkeit eine aktivierende Verbindung C) einzusetzen, welche gleichzeitig als Träger B) verwendet werden kann. Derartige Systeme werden beispielsweise aus einem mit Zirkoniumalkoxid behandelten anorganischem Oxid und anschließender Chlorierung z.B. mit Tetrachlorkohlenstoff erhalten. Die Darstellung derartiger Systeme ist beispielsweise in der WO 01/41920 beschrieben.

Ein ebenfalls breites Produktspektrum kann durch Verwendung der erfindungsgemäßen Monocyclopentadienylkomplexe A) in Kombination mit mindestens einem weiteren für die Polymerisation von Olefinen geeigneten Katalysator D) erreicht werden. Daher können als optionale Komponente D) ein oder mehrere zur Olefinpolymerisation geeignete Katalysatoren im Katalysatorsystem verwendet werden. Als Katalysatoren D) kommen hierbei besonders klassische Ziegler Natta Katalysatoren auf der Basis von Titan und klassische Phillips Katalysatoren auf der Basis von Chromoxiden in Betracht.

Als Komponente D) kommen prinzipiell alle organische Gruppen enthaltenden Verbindungen der Übergangsmetalle der 3. bis 12. Gruppe des Periodensystems oder der Lanthaniden in Betracht, die bevorzugt nach Reaktion mit den Komponenten C), in Anwesenheit von A) und optional B) und/oder E) für die Olefinpolymerisation aktive Katalysatoren bilden. Üblicherweise handelt es sich hierbei um Verbindungen, bei denen mindestens ein ein- oder mehrzähliger Ligand über Sigma- oder Pi-Bindung an das Zentralatom gebunden ist. Als Liganden kommen sowohl solche in Betracht, die Cyclopentadienylreste enthalten, als auch solche, die frei von Cyclopentadienylresten sind. In Chem. Rev. 2000, Vol. 100, Nr. 4 wird eine Vielzahl solcher für die Olefinpolymerisation geeigneter Verbindungen B) beschrieben. Weiterhin sind auch mehrkernige Cyclopentadienylkomplexe für die Olefinpolymerisation geeignet.

Besonders gut geeignete Komponenten D) sind auch solche mit mindestens einem Cyclopentadienyl-Liganden, die gemeinhin als Metallocenkomplexe bezeichnet werden. Hierbei eignen sich besonders Metallocenkomplexe der allgemeinen Formel (XIV)

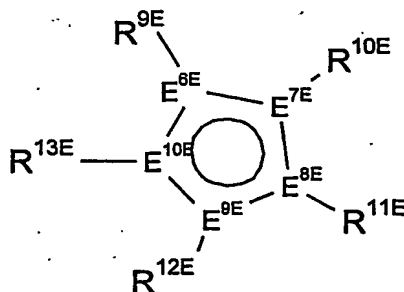


(XIV)

in der die Substituenten und Indizes folgende Bedeutung haben:

- 5  $M^{1E}$  Titan, Zirkonium, Hafnium, Vanadium, Niob, Tantal, Chrom, Molybdän oder Wolfram, sowie Elemente der 3. Gruppe des Periodensystems und der Lanthaniden,
- 10  $X^E$  Fluor, Chlor, Brom, Jod, Wasserstoff,  $C_1$ - $C_{10}$ -Alkyl,  $C_2$ - $C_{10}$ -Alkenyl,  $C_6$ - $C_{15}$ -Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest,  $-OR^{6E}$  oder  $-NR^{6E}R^{7E}$ , oder zwei Reste  $X^E$  für einen substituierten oder unsubstituierten Dienliganden, insbesondere einen 1,3-Dienliganden, stehen, und die Reste  $X^E$  gleich oder verschieden sind und gegebenenfalls miteinander verbunden sind,
- 15  $E^{1E}-E^{5E}$  Kohlenstoff oder maximal ein  $E^{1E}$  bis  $E^{5E}$  Phosphor oder Stickstoff, bevorzugt Kohlenstoff
- 20  $t$  1, 2 oder 3 ist, wobei  $t$  entsprechend der Wertigkeit von  $M^{1E}$  den Wert aufweist, bei dem der Metallocenkomplex der allgemeinen Formel (F XIV) ungeladen vorliegt,
- wobei  $R^{6E}$  und  $R^{7E}$   $C_1$ - $C_{10}$ -Alkyl,  $C_6$ - $C_{15}$ -Aryl, Alkylaryl, Arylalkyl, Fluoralkyl oder Fluoraryl mit jeweils 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest bedeuten und
- 25  $R^{1E}$  bis  $R^{5E}$  unabhängig voneinander Wasserstoff,  $C_1$ - $C_{22}$ -Alkyl, 5- bis 7-gliedriges Cycloalkyl oder Cycloalkenyl, die ihrerseits durch  $C_1$ - $C_{10}$ -Alkyl substituiert sein können,  $C_2$ - $C_{22}$ -Alkenyl,  $C_6$ - $C_{22}$ -Aryl, Arylalkyl mit 1 bis 16 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 21 C-Atomen im Arylrest,  $NR^{8E}_2$ ,  $N(SiR^{8E}_3)_2$ ,  $OR^{8E}$ ,  $OSiR^{8E}_3$ ,  $SiR^{8E}_3$ , wobei die organischen Reste  $R^{1E}$ - $R^{5E}$  auch durch Halogene substituiert sein können und/oder je zwei Reste  $R^{1E}$ - $R^{5E}$ , insbesondere vicinale Reste, auch zu einem fünf-, sechs- oder siebengliedrigen Ring verbunden sein können, und/oder dass zwei vicinale Reste  $R^{1E}$ - $R^{5E}$  zu einem fünf-, sechs- oder siebengliedrigen Heterocyclus verbunden sein können, welcher mindestens ein Atom aus der Gruppe N, P, O oder S enthält, mit
- 30  $R^{8E}$  gleich oder verschieden  $C_1$ - $C_{10}$ -Alkyl,  $C_3$ - $C_{10}$ -Cycloalkyl,  $C_6$ - $C_{15}$ -Aryl,  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy oder  $C_6$ - $C_{10}$ -Aryloxy sein kann und
- 35  $Z^{1E}$  für  $X^E$  oder

steht,



wobei die Reste

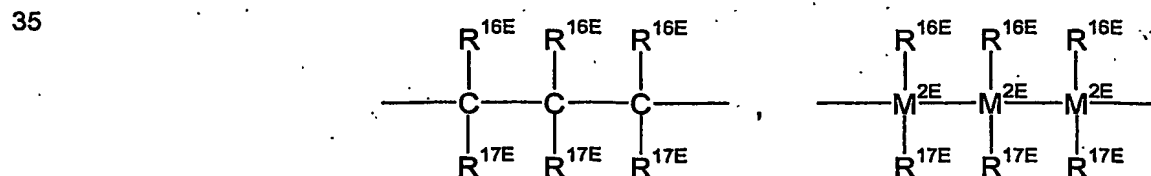
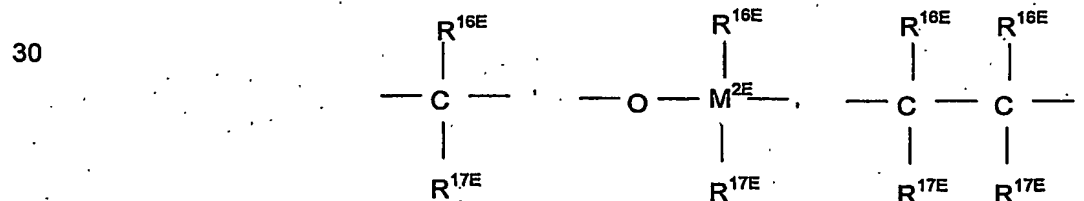
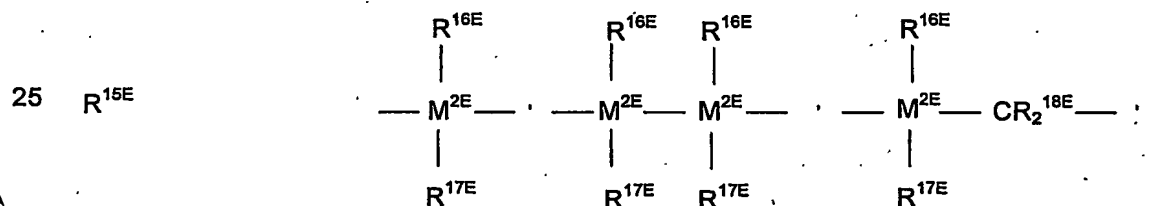
5  $R^{9E}$  bis  $R^{13E}$  unabhängig voneinander Wasserstoff,  $C_1$ - $C_{22}$ -Alkyl, 5- bis 7-gliedriges Cycloalkyl oder Cycloalkenyl, die ihrerseits durch  $C_1$ - $C_{10}$ -Alkyl substituiert sein können,  $C_2$ - $C_{22}$ -Alkenyl,  $C_6$ - $C_{22}$ -Aryl, Arylalkyl mit 1 bis 16 C-Atomen im Alkylrest und 6-21 C-Atomen im Arylrest,  $NR^{14E}_2$ ,  $N(SiR^{14E}_3)_2$ ,  $OR^{14E}$ ,  $OSiR^{14E}_3$ ,  $SiR^{14E}_3$ , wobei die organischen Reste  $R^{9E}$ - $R^{13E}$  auch durch Halogene substituiert sein können und/oder je zwei Reste  $R^{9E}$ - $R^{13E}$ , insbesondere vicinale Reste, auch zu einem fünf-, sechs- oder siebengliedrigen Ring verbunden sein können, und/oder dass zwei vicinale

10 Reste  $R^{9E}$ - $R^{13E}$  zu einem fünf-, sechs- oder siebengliedrigen Heterocyclus verbunden sein können, welcher mindestens ein Atom aus der Gruppe N, P, O oder S enthält, mit

15  $R^{14E}$  gleich oder verschieden  $C_1$ - $C_{10}$ -Alkyl,  $C_3$ - $C_{10}$ -Cycloalkyl,  $C_6$ - $C_{15}$ -Aryl,  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy oder  $C_6$ - $C_{10}$ -Aryloxy bedeuten,

$E^{6E}$ - $E^{10E}$  Kohlenstoff oder maximal ein  $E^{6E}$  bis  $E^{10E}$  Phosphor oder Stickstoff, bevorzugt Kohlenstoff

20 oder wobei die Reste  $R^{4E}$  und  $Z^{1E}$  gemeinsam eine Gruppierung  $-R^{15E}_v-A^{1E}-$  bilden, in der



40

$= \text{BR}^{16\text{E}}, = \text{BNR}^{16\text{E}}\text{R}^{17\text{E}}, = \text{AIR}^{16\text{E}}, -\text{Ge}-, -\text{Sn}-, -\text{O}-, -\text{S}-, = \text{SO}, = \text{SO}_2, = \text{NR}^{16\text{E}},$   
 $= \text{CO}, = \text{PR}^{16\text{E}}$  oder  $= \text{P}(\text{O})\text{R}^{16\text{E}}$  ist,  
 wobei

5  $\text{R}^{16\text{E}}, \text{R}^{17\text{E}}$  und  $\text{R}^{18\text{E}}$  gleich oder verschieden sind und jeweils ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine Trimethylsilylgruppe, eine  $\text{C}_1\text{--C}_{10}$ -Alkylgruppe, eine  $\text{C}_1\text{--C}_{10}$ -Fluoral-  
 kylgruppe, eine  $\text{C}_6\text{--C}_{10}$ -Fluorarylgruppe, eine  $\text{C}_6\text{--C}_{10}$ -Arylgruppe, eine  $\text{C}_1\text{--}$   
 $\text{C}_{10}$ -Alkoxygruppe, eine  $\text{C}_7\text{--C}_{16}$ -Alkylaryloxygruppe, eine  $\text{C}_2\text{--C}_{10}$ -  
 Alkenylgruppe, eine  $\text{C}_7\text{--C}_{40}$ -Arylalkylgruppe, eine  $\text{C}_8\text{--C}_{40}$ -Arylalkenylgruppe  
 10 oder eine  $\text{C}_7\text{--C}_{40}$ -Alkylarylgruppe bedeuten oder wobei zwei benachbarte  
 Reste jeweils mit den sie verbindenden Atomen einen 4 bis 15 C-Atome  
 aufweisenden gesättigten oder ungesättigten Ring bilden, und

15  $\text{M}^{2\text{E}}$  Silicium, Germanium oder Zinn ist, bevorzugt Silicium

$\text{A}^{1\text{E}}$   $-\text{O}-, -\text{S}-, \text{NR}^{19\text{E}}, \text{PR}^{19\text{E}}, =\text{O}, =\text{S}, =\text{NR}^{19\text{E}}, -\text{O}-\text{R}^{19\text{E}},$   
 $-\text{NR}^{19\text{E}}_2, -\text{PR}^{19\text{E}}_2$  oder ein unsubstituiertes, substituiertes oder kondensiertes, heterocyclisches Ringsystem bedeuten, mit

20  $\text{R}^{19\text{E}}$  unabhängig voneinander  $\text{C}_1\text{--C}_{10}$ -Alkyl,  $\text{C}_6\text{--C}_{15}$ -Aryl,  $\text{C}_3\text{--C}_{10}$ -Cycloalkyl,  $\text{C}_7\text{--}$   
 $\text{C}_{18}$ -Alkylaryl oder  $\text{Si}(\text{R}^{20\text{E}})_3$ ,

25  $\text{R}^{20\text{E}}$  Wasserstoff,  $\text{C}_1\text{--C}_{10}$ -Alkyl,  $\text{C}_6\text{--C}_{15}$ -Aryl, das seinerseits mit  $\text{C}_1\text{--C}_4$ -Alkylgruppen  
 substituiert sein kann oder  $\text{C}_3\text{--C}_{10}$ -Cycloalkyl,

30  $v$  1 oder im Fall von  $\text{A}^{1\text{E}}$  gleich ein unsubstituiertes, substituiertes oder kondensiertes, heterocyclisches Ringsystem auch 0

oder wobei die Reste  $\text{R}^{4\text{E}}$  und  $\text{R}^{12\text{E}}$  gemeinsam eine Gruppierung  $-\text{R}^{15\text{E}}-$  bilden.

$\text{A}^{1\text{E}}$  kann z.B. zusammen mit der Brücke  $\text{R}^{16\text{E}}$  ein Amin, Ether, Thioether oder Phosphin bilden.

$\text{A}^{1\text{E}}$  kann aber auch ein unsubstituiertes, substituiertes oder kondensiertes, heterocyclisches aromatisches Ringsystem darstellen, welches neben Kohlenstoffringgliedern Heteroatome aus der

35 Gruppe Sauerstoff, Schwefel, Stickstoff und Phosphor enthalten kann. Beispiele für 5-Ring Heteroarylgruppen, welche neben Kohlenstoffatomen ein bis vier Stickstoffatome und/oder ein Schwefel- oder Sauerstoffatom als Ringglieder enthalten können, sind 2-Furyl, 2-Thienyl, 2-Pyrrolyl, 3-Isoxazolyl, 5-Isoxazolyl, 3-Isotiazolyl, 5-Isotiazolyl, 1-Pyrazolyl, 3-Pyrazolyl, 5-Pyrazolyl, 2-Oxazolyl, 4-Oxazolyl, 5-Oxazolyl, 2-Thiazolyl, 4-Thiazolyl, 5-Thiazolyl, 2-Imidazolyl, 4-Imidazo-  
 40 lyl, 5-Imidazolyl, 1,2,4-Oxadiazol-3-yl, 1,2,4-Oxadiazol-5-yl, 1,3,4-Oxadiazol-2-yl oder 1,2,4-Tri-

azol-3-yl. Beispiele für 6-gliedrige Heteroarylgruppen, welche ein bis vier Stickstoffatome und/oder ein Phosphoratom enthalten können, sind 2-Pyridinyl, 2-Phosphabenzoyl 3-Pyridazinyl, 2-Pyrimidinyl, 4-Pyrimidinyl, 2-Pyrazinyl, 1,3,5-Triazin-2-yl und 1,2,4-Triazin-3-yl, 1,2,4-Triazin-5-yl oder 1,2,4-Triazin-6-yl. Die 5-Ring und 6-Ring Heteroarylgruppen können hierbei auch durch C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-10 C-Atomen im Arylrest, Trialkylsilyl oder Halogenen, wie Fluor, Chlor oder Brom substituiert oder mit ein oder mehreren Aromaten oder Heteroaromaten kondensiert sein. Beispiele für benzokondensierte 5-gliedrige Heteroarylgruppen sind 2-Indolyl, 7-Indolyl, 2-Cumaronyl, 7-Cumaronyl, 2-Thionaphthenyl, 7-Thionaphthenyl, 3-Indazolyl, 7-Indazolyl, 2-Benzimidazolyl oder 7-Benzimidazolyl. Beispiele für benzo-

15

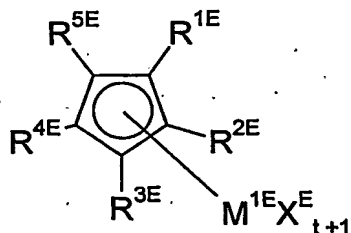
Bevorzugt sind die Reste X<sup>E</sup> in der allgemeinen Formel (XIV) gleich, bevorzugt Fluor, Chlor, Brom, C<sub>1</sub> bis C<sub>7</sub>-Alkyl, oder Aryl, insbesondere Chlor, Methyl oder Benzyl.

20

Die Synthese derartiger Komplexverbindungen kann nach an sich bekannten Methoden erfolgen, wobei die Umsetzung der entsprechend substituierten, cyclischen Kohlenwasserstoffanionen mit Halogeniden von Titan, Zirkonium, Hafnium oder Chrom, bevorzugt ist.

Von den Metallocenkomplexen der allgemeinen Formel (XIV) sind

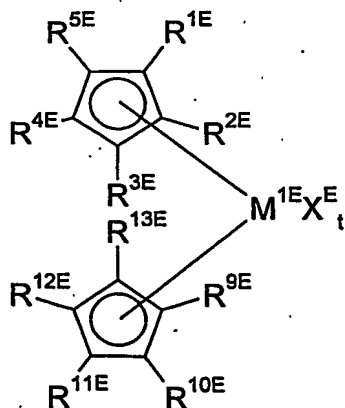
25



(XIV a),

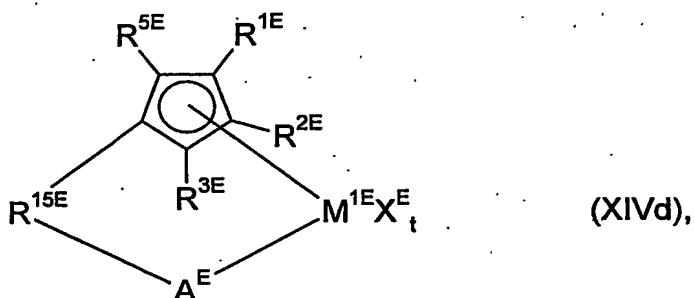
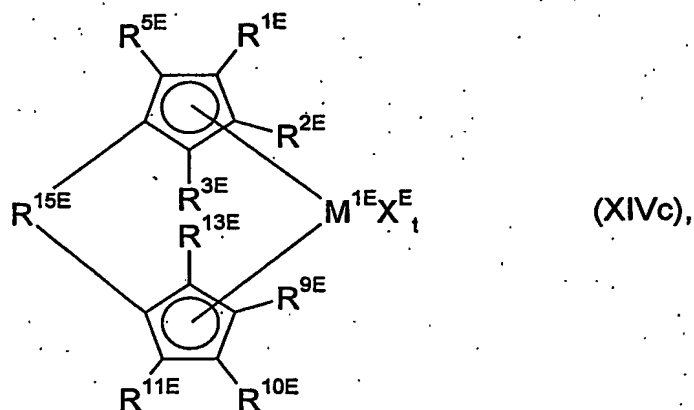
30

35



(XIVb),

40



20 bevorzugt.

Von den Verbindungen der Formel (XIVa) sind insbesondere diejenigen bevorzugt, in denen

$M^{1E}$  Titan, Vanadium oder Chrom

$X^E$  Chlor,  $C_1-C_4$ -Alkyl, Phenyl, Alkoxy oder Aryloxy

25  $t$  die Zahl 1 oder 2 und

$R^{1E}$  bis  $R^{5E}$  Wasserstoff,  $C_1-C_6$ -Alkyl oder zwei benachbarte  $R^{1E}$  bis  $R^{5E}$  eine substituierte oder unsubstituierte Benzogruppe bedeuten.

Von den Verbindungen der Formel (XIVb) sind als bevorzugt diejenigen zu nennen, bei denen

30  $M^{1E}$  für Titan, Zirkon, Vanadium, Hafnium oder Chrom steht,

$X^E$  Fluor, Chlor,  $C_1-C_4$ -Alkyl oder Benzyl bedeuten, oder zwei Reste  $X^E$  für einen substituierten oder unsubstituierten Butadienliganden stehen,

$t$  0 für Chrom, ansonsten 1 oder 2, bevorzugt 2

$R^{1E}$  bis  $R^{5E}$  Wasserstoff,  $C_1-C_6$ -Alkyl,  $C_6-C_8$ -Aryl,  $NR^{8E}_2$ ,  $OSiR^{8E}_3$  oder  $Si(R^{8E})_3$  und

35  $R^{9E}$  bis  $R^{13E}$  Wasserstoff,  $C_1-C_6$ -Alkyl oder  $C_6-C_8$ -Aryl,  $NR^{14E}_2$ ,  $OSiR^{14E}_3$  oder  $Si(R^{14E})_3$

oder jeweils zwei Reste  $R^1$  bis  $R^5$  und/oder  $R^9$  bis  $R^{13}$  zusammen mit dem  $C_5$ -Ring ein Indenyl- oder substituiertes Indenyl-System bedeuten.

Insbesondere sind die Verbindungen der Formel (XIVb) geeignet, in denen die Cyclopentadienyl-

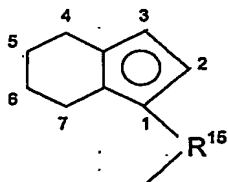
40 reste gleich sind.



die Reste R' gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl oder C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>-Cycloalkyl, bevorzugt Methyl, Ethyl, Isopropyl oder Cyclohexyl, C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-Aryl, bevorzugt Phenyl, Naphthyl oder Mesityl, C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-Arylalkyl, C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-Alkylaryl, bevorzugt 4-tert.-Butylphenyl oder 3,5-Di-tert.-butylphenyl, oder C<sub>8</sub>-C<sub>40</sub>-Arylalkenyl bedeuten,

R<sup>5E</sup> und R<sup>13E</sup> gleich oder verschieden sind und für Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, bevorzugt Methyl, Ethyl, Isopropyl, n-Propyl, n-Butyl, n-Hexyl oder tert.-Butyl, stehen, und die Ringe S und T gleich oder verschieden, gesättigt, ungesättigt oder teilweise gesättigt sind.

Die Indenyl- bzw. Tetrahydroindenylliganden der Metallocene der Formel (XIVc') sind bevorzugt in 2-, 2,4-, 4,7-, 2,4,7-, 2,6-, 2,4,6-, 2,5,6-, 2,4,5,6- oder 2,4,5,6,7-Stellung, insbesondere in 2,4-Stellung substituiert, wobei für den Substitutionsort die folgende Nomenklatur gilt:



Als Komponente D) werden ausserdem bevorzugt verbrückte Bis-Indenyl-Komplexe in der Rac- oder Pseudo-Rac-Form eingesetzt, wobei es sich bei der pseudo-Rac-Form um solche Komplexe handelt, bei denen die beiden Indenyl-Liganden ohne Berücksichtigung aller anderen Substituenten des Komplexes relativ zueinander in der Rac-Anordnung stehen.

Weitere Beispiele für besonders geeignete Katalysatoren D) (XIVc) und (XIVc') sind u.a. Dimethylsilandiylbis(cyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid, Dimethylsilandiylbis(indenyl)zirkoniumdichlorid, Dimethylsilandiylbis(tetrahydroindenyl)zirkoniumdichlorid, Ethylenbis(cyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid, Ethylenbis(indenyl)zirkoniumdichlorid, Ethylenbis(tetrahydroindenyl)zirkoniumdichlorid, Tetramethylethylen-9-fluorenylcyclopentadienylzirkoniumdichlorid, Dimethylsilandiylbis(3-tert.butyl-5-methylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid, Dimethylsilandiylbis(3-tert.butyl-5-ethylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid, Dimethylsilandiylbis(2-methylindenyl)zirkoniumdichlorid, Dimethylsilandiylbis(2-isopropylindenyl)zirkoniumdichlorid, Dimethylsilandiylbis(2-tert.butylindenyl)zirkoniumdichlorid, Diethylsilandiylbis(2-methylindenyl)zirkoniumdibromid, Dimethylsilandiylbis(3-methyl-5-methylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid, Dimethylsilandiylbis(3-ethyl-5-isopropylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid, Dimethylsilandiylbis(2-ethylindenyl)zirkoniumdichlorid, Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4,5-benzindenyl)zirkoniumdichlorid, Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4,5-benzindenyl)zirkoniumdichlorid, Methylphenylsilandiylbis(2-methyl-4,5-benzindenyl)zirkoniumdichlorid, Methylphenylsilandiylbis(2-ethyl-4,5-benzindenyl)zirkoniumdichlorid, Diphenylsilandiylbis(2-methyl-4,5-benzindenyl)zirkoniumdichlorid, Diphenylsilandiylbis(2-ethyl-4,5-benzindenyl)zirkoniumdichlorid, Diphenylsilandiylbis(2-methylindenyl)hafniumdichlorid, Dimethyl-

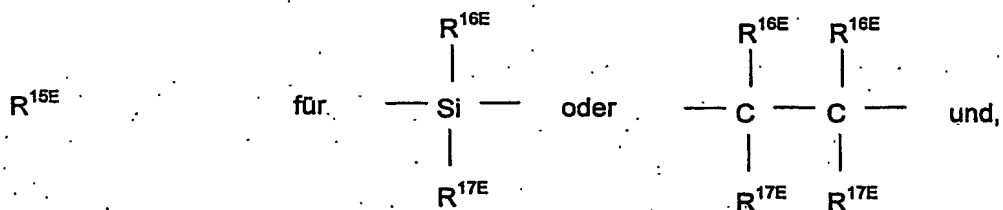


silandiylbis(2-methyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid, Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid, Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(1-naphthyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid, Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(1-naphthyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid, Dimethylsilandiylbis(2-propyl-4-(1-naphthyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid, Dimethylsilandiylbis(2-i-butyl-4-(1-naphthyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid, Dimethylsilandiylbis(2-propyl-4-(9-phenanthryl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid, Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-isopropylindenyl)-zirkoniumdichlorid, Dimethylsilandiylbis(2,7-dimethyl-4-isopropylindenyl)-zirkoniumdichlorid, Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4,6-diisopropylindenyl)-zirkoniumdichlorid, Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4[p-trifluormethylphenyl]indenyl)-zirkoniumdichlorid, Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-[3',5'-dimethylphenyl]indenyl)-zirkoniumdichlorid, Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-[4'-tert.butylphenyl]indenyl)-zirkoniumdichlorid, Diethylsilandiylbis(2-methyl-4-[4'-tert.butylphenyl]indenyl)-zirkoniumdichlorid, Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-[4'-tert.butylphenyl]indenyl)-zirkoniumdichlorid, Dimethylsilandiylbis(2-propyl-4-[4'-tert.butylphenyl]indenyl)-zirkoniumdichlorid, Dimethylsilandiylbis(2-isopropyl-4-[4'-tert.butylphenyl]indenyl)-zirkoniumdichlorid, Dimethylsilandiylbis(2-n-butyl-4-[4'-tert.butylphenyl]indenyl)-zirkoniumdichlorid, Dimethylsilandiylbis(2-hexyl-4-[4'-tert.butylphenyl]indenyl)-zirkoniumdichlorid, Dimethylsilandiyl(2-isopropyl-4-phenyl-indenyl)-(2-methyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid, Dimethylsilandiyl(2-isopropyl-4-(1-naphthyl)-indenyl)-(2-methyl-4-(1-naphthyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid, Dimethylsilandiyl(2-isopropyl-4-[4'-tert.butylphenyl]indenyl)-(2-methyl-4-[4'-tert.butylphenyl]indenyl)zirkoniumdichlorid, Dimethylsilandiyl(2-isopropyl-4-[4'-tert.butylphenyl]indenyl)-(2-ethyl-4-[4'-tert.butylphenyl]indenyl)zirkoniumdichlorid, Dimethylsilandiyl(2-isopropyl-4-[4'-tert.butylphenyl]indenyl)-(2-methyl-4-[3',5'-bis-tert.butylphenyl]indenyl)-zirkoniumdichlorid, Dimethylsilandiyl(2-isopropyl-4-[4'-tert.butylphenyl]indenyl)-(2-methyl-4-[1'-naphthyl]indenyl)zirkoniumdichlorid und Ethylen(2-isopropyl-4-[4'-tert.butylphenyl]indenyl)-(2-methyl-4-[4'-tert.butylphenyl]indenyl)zirkoniumdichlorid, sowie die entsprechenden Dimethyl-, Monochloromono(alkylaryloxy)- und Di-(alkylaryloxy)-zirkoniumverbindungen. Die Komplexe werden bevorzugt in der rac-Form eingesetzt.

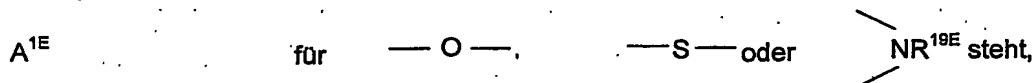
Die Synthese derartiger Komplexverbindungen kann nach an sich bekannten Methoden erfolgen, wobei die Umsetzung der entsprechend substituierten, cyclischen Kohlenwasserstoffanionen mit Halogeniden von Titan, Zirkonium, Hafnium, Vanadium, Niob, Tantal oder Chrom, bevorzugt ist. Beispiele für entsprechende Herstellungsverfahren sind u.a. im Journal of Organometallic Chemistry, 369 (1989), 359-370 beschrieben.

Bei den Verbindungen der allgemeinen Formel (XIVd) sind als besonders geeignet diejenigen zu nennen, in denen

$M^{1E}$	für Titan oder Zirkonium, insbesondere Titan, und
$X^E$	für Chlor, $C_1$ - $C_4$ -Alkyl oder Phenyl stehen oder zwei Reste X für einen substituierten oder unsubstituierten Butadienliganden stehen.



oder =  $BR^{16E}$  oder =  $BNR^{16E}R^{17E}$  bedeuten,



10 t für 1 oder 2, bevorzugt 2 steht,

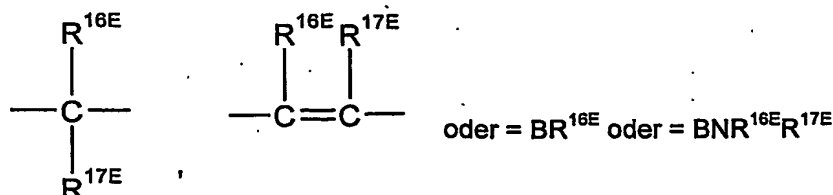
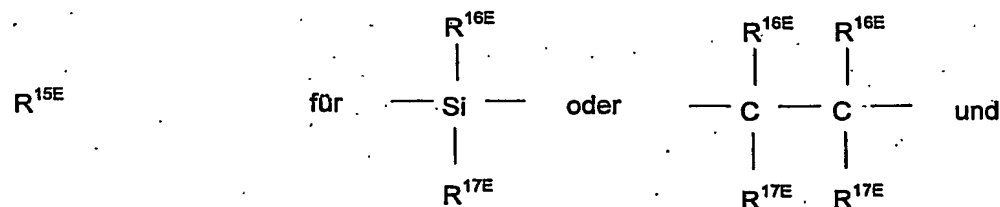
$R^{1E}$  bis  $R^{3E}$  und  $R^{5E}$  für Wasserstoff,  $C_1$ - $C_{10}$ -Alkyl, bevorzugt Methyl,  $C_3$ - $C_{10}$ -Cycloalkyl,  $C_6$ - $C_{15}$ -Aryl  $NR^{8E}_2$  oder  $Si(R^8)_3$  stehen, oder wobei zwei benachbarte Reste für 4 bis 12 C-Atome aufweisende cyclische Gruppen stehen, wobei besonders bevorzugt alle  $R^1$  bis  $R^3$  und  $R^5$  Methyl sind.

Besonders geeignete Komplexe D) der Formel (XIVd) sind hierbei Dimethylsilandiyl-(tetramethylcyclopentadienyl)(benzyl-amino)titandichlorid, Dimethylsilandiyl-(tetramethylcyclopentadienyl)(tert.butyl-amino)titandichlorid, Dimethylsilandiyl-(tetramethylcyclopentadienyl)(adamantyl)titandichlorid oder Dimethylsilandiyl(indenyl)(tert.butyl-amino)titandichlorid.

Eine andere Gruppe von Verbindungen der Formel (XIVd), die besonders geeignet sind, die diejenigen in den

25  $M^{1E}$  für Titan, Vanadium oder Chrom, bevorzugt in der Oxidationsstufe III und

$X^E$  für Chlor,  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl oder Phenyl stehen oder zwei Reste  $X^E$  für einen substituierten oder unsubstituierten Butadienliganden stehen,



40

bedeuten,

- 5  $A^{1E}$  für  $—O—R^{19E}$ ,  $—NR^{19E}_2$ ,  $—PR^{19E}_2$  oder ein unsubstituiertes, substituiertes oder kondensiertes, heterocyclisches, insbesondere heteroaromatisches Ringsystem steht,
- $v$  1 oder im Fall von  $A^{1E}$  gleich ein unsubstituiertes, substituiertes oder kondensiertes, heterocyclisches Ringsystem 0 oder 1,
- 10  $R^{1E}$  bis  $R^{3E}$  und  $R^{5E}$  für Wasserstoff,  $C_1$ - $C_{10}$ -Alkyl,  $C_3$ - $C_{10}$ -Cycloalkyl,  $C_6$ - $C_{15}$ -Aryl oder  $Si(R^{8E})_3$  stehen, oder wobei zwei benachbarte Reste für 4 bis 12 C-Atome aufweisende cyclische Gruppen stehen.

- 15 In einer bevorzugten Ausführungsform ist  $A^{1E}$  hierin ein unsubstituiertes, substituiertes oder kondensiertes, heteroaromatisches Ringsystem und  $M^{1E}$  Chrom. Ganz besonders bevorzugt ist  $A^{1E}$  ein unsubstituiertes oder substituiertes, z.B. alkylsubstituiertes, insbesondere in Position 8 oder 2 verknüpft substituiertes oder unsubstituiertes Chinolyl oder Pyridyl und  $v$  gleich 0, z.B. 8-Chinolyl, 8-(2-Methylchinolyl), 8-(2,3,4-Trimethylchinolyl), 8-(2,3,4,5,6,7-Hexamethylchinolyl),  $v$  gleich 0 und  $M^{1E}$  gleich Chrom. Bevorzugte Katalysatoren D) dieser Art sind 1-(8-Chinolyl)-2-methyl-4-methylcyclopentadienylchrom(III)dichlorid, 1-(8-Chinolyl)-3-isopropyl-5-methylcyclopentadienylchrom(III)dichlorid, 1-(8-Chinolyl)-3-tert.butyl-5-methylcyclopentadienylchrom(III)dichlorid, 1-(8-Chinolyl)-2,3,4,5-tetramethylcyclopentadienylchrom(III)dichlorid, 1-(8-Chinolyl)tetrahydroindenylchrom(III)dichlorid, 1-(8-Chinolyl)indenylchrom(III)dichlorid, 1-(8-Chinolyl)-2-methylindenylchrom(III)dichlorid, 1-(8-Chinolyl)-2-isopropylindenylchrom(III)dichlorid, 1-(8-Chinolyl)-2-ethylindenylchrom(III)dichlorid, 1-(8-Chinolyl)-2-tert.butylindenylchrom(III)dichlorid, 1-(8-Chinolyl)-benzindenylchrom(III)dichlorid, 1-(8-Chinolyl)-2-methylbenzindenylchrom(III)dichlorid, 1-(8-(2-Methylchinolyl))-2-methyl-4-methylcyclopentadienylchrom(III)dichlorid, 1-(8-(2-Methylchinolyl))-2,3,4,5-tetramethylcyclopentadienylchrom(III)dichlorid, 1-(8-(2-Methylchinolyl))tetrahydroindenylchrom(III)dichlorid, 1-(8-(2-Methylchinolyl))indenylchrom(III)dichlorid, 1-(8-(2-Methylchinolyl))-2-methylindenylchrom(III)dichlorid, 1-(8-(2-Methylchinolyl))-2-isopropylindenylchrom(III)dichlorid, 1-(8-(2-Methylchinolyl))-2-ethylindenylchrom(III)dichlorid, 1-(8-(2-Methylchinolyl))-2-tert.butylindenylchrom(III)dichlorid, 1-(8-(2-Methylchinolyl))-benzindenylchrom(III)dichlorid oder 1-(8-(2-Methylchinolyl))-2-methylbenzindenylchrom(III)dichlorid.

- 35 Weiterhin bevorzugt wegen der einfachen Darstellbarkeit ist die Kombination von  $R^{15E}$  gleich  $CH=CH$  oder 1,2-Phenylen mit  $A^{1E}$  gleich  $NR^{19E}_2$ , als auch  $R^{15E}$  gleich  $CH_2$ ,  $C(CH_3)_2$  oder  $Si(CH_3)_2$  und  $A^{1E}$  gleich unsubstituiertes oder substituiertes 8-Chinolyl oder unsubstituiertes oder substituiertes 2-Pyridyl.

Die Herstellung derartiger funktioneller Cyclopentadienyl-Liganden ist seit langer Zeit bekannt. Verschiedene Synthesewege für diese Komplexliganden werden z.B. von M. Enders et. al. In Chem. Ber. (1996), 129, 459-463 oder P. Jutzi und U. Siemeling in J. Orgmet. Chem. (1995), 500, 175-185 beschrieben.

5

Die Metallkomplexe, insbesondere die Chromkomplexe, lassen sich auf einfache Weise erhalten, wenn man die entsprechenden Metallsalze wie z.B. Metallchloride mit dem Ligand anion umsetzt (z.B. analog zu den Beispielen in DE-A-19710615).

- 10 Weitere geeignete Katalysatoren D) sind Metallocene, mit mindestens einem Liganden, der aus einem Cyclopentadienyl oder Heterocyclopentadienyl mit einem ankondensierten Heterocyclus gebildet wird, wobei die Heterocyclen bevorzugt aromatisch sind und Stickstoff und/oder Schwefel enthalten. Derartige Verbindungen sind beispielsweise in der WO 98/22486 beschrieben. Dies sind insbesondere Dimethylsilandiyl-(2-methyl-4-phenyl-indenyl)-(2,5-dimethyl-N-phenyl-4-azapentalen)zirkoniumdichlorid, Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-phenyl-4-hydroazulenyl)zirkoniumdichlorid, Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-phenyl-4-hydroazulenyl)zirkoniumdichlorid, Bis(2,5-dimethyl-N-phenyl-4-azapentalen)zirkoniumdichlorid oder (Indenyl)(2,5-dimethyl-N-phenyl-4-azapentalen)zirkoniumdichlorid.

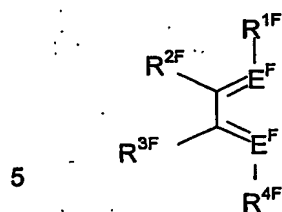
- 20 Des weiteren sind Systeme als Katalysatoren D) geeignet, worin eine Metallocenverbindung beispielsweise mit einem anorganischem Oxid, welches mit Zirkoniumalkoxid behandelt wurde und anschliessend chloriert, beispielsweise mit Tetrachlorkohlenstoff, kombiniert wird. Die Darstellung derartiger Systeme ist beispielsweise in der WO 01/41920 beschrieben.

- 25 Geeignete Katalysatoren D) sind außerdem Imidochromverbindungen, worin Chrom als strukturelles Merkmal mindestens eine Imidogruppe trägt. Diese Verbindungen und deren Herstellung sind z.B. in der WO 01/09148 beschrieben.

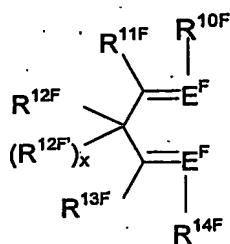
- 30 Weitere geeignete Komponenten D) sind Übergangsmetallkomplexe mit einem dreizähligen macrocyclischen Liganden, insbesondere substituierten und unsubstituierten 1,3,5-Triazacyclohexanen und 1,4,7-Triazacyclononanen. Bei dieser Art von Katalysatoren sind ebenfalls die Chromkomplexe bevorzugt. Bevorzugte Katalysatoren dieser Art sind [1,3,5-Tri(methyl)-1,3,5-Triazacyclohexan]chromtrichlorid, [1,3,5-Tri(ethyl)-1,3,5-Triazacyclohexan]chromtrichlorid, [1,3,5-Tri(octyl)-1,3,5-Triazacyclohexan]chromtrichlorid, [1,3,5-Tri(dodecyl)-1,3,5-Triazacyclohexan]chromtrichlorid und [1,3,5-Tri(benzyl)-1,3,5-Triazacyclohexan]chromtrichlorid.

35

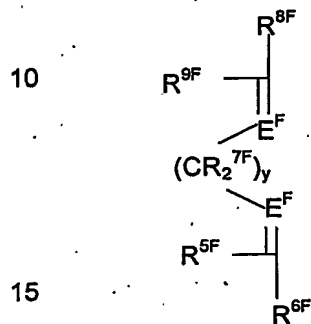
Geeignete Katalysatoren D) sind weiterhin zum Beispiel Übergangsmetallkomplexe mit mindestens einem Liganden der allgemeinen Formeln XV bis XIX,



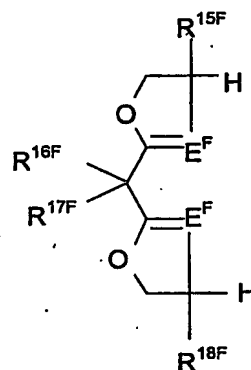
XV



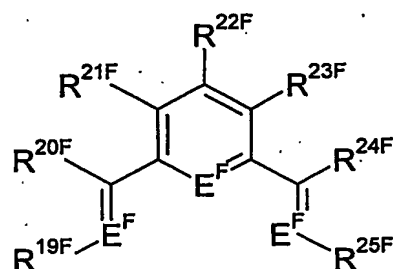
XVI



XVII



XVIII



XIX

20

wobei das Übergangsmetall ausgewählt ist aus den Elementen Ti, Zr, Hf, Sc, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Fe, Co, Ni, Pd, Pt oder ein Element der Seltenerd-Metalle. Bevorzugt sind hierbei Verbindungen mit Nickel, Eisen, Kobalt und Palladium als Zentralmetall.

25  $E^F$  ist ein Element der 15. Gruppe des Periodensystems der Elemente bevorzugt N oder P, wobei N besonders bevorzugt ist. Die zwei oder drei Atome  $E^F$  in einem Molekül können dabei gleich oder verschieden sein.

Die Reste  $R^{1F}$  bis  $R^{25F}$ , die innerhalb eines Ligandsystems XV bis XIX gleich oder verschieden sein können, stehen dabei für folgende Gruppen:

30  $R^{1F}$  und  $R^{4F}$  unabhängig voneinander für Kohlenwasserstoff- oder substituierte Kohlenwasserstoffreste, bevorzugt sind dabei Kohlenwasserstoffreste bei denen das dem Element  $E^F$  benachbarte Kohlenstoffatom mindestens mit zwei Kohlenstoffatomen verbunden ist,

35

$R^{2F}$  und  $R^{3F}$  unabhängig voneinander für Wasserstoff, Kohlenwasserstoff- oder substituierte Kohlenwasserstoffreste, wobei  $R^{2F}$  und  $R^{3F}$  auch zusammen ein Ringsystem bilden können, in dem auch ein oder mehrere Heteroatome vorhanden sein können,

40

- $R^{6F}$  und  $R^{8F}$  unabhängig voneinander für Kohlenwasserstoff- oder substituierte Kohlenwasserstoffreste,
- 5  $R^{5F}$  und  $R^{9F}$  unabhängig voneinander für Wasserstoff, Kohlenwasserstoff- oder substituierte Kohlenwasserstoffreste,
- wobei  $R^{6F}$  und  $R^{5F}$  bzw.  $R^{8F}$  und  $R^{9F}$  auch zusammen ein Ringsystem bilden können,
- 10  $R^{7F}$  unabhängig voneinander für Wasserstoff, Kohlenwasserstoff- oder substituierte Kohlenwasserstoffreste, wobei zwei  $R^{7F}$  auch zusammen ein Ringsystem bilden können,
- 15  $R^{10F}$  und  $R^{14F}$  unabhängig voneinander für Kohlenwasserstoff- oder substituierte Kohlenwasserstoffreste,
- $R^{11F}$ ,  $R^{12F}$ ,  $R^{12F'}$  und  $R^{13F}$  unabhängig voneinander für Wasserstoff, Kohlenwasserstoff oder substituierte Kohlenwasserstoffreste, wobei auch zwei oder mehr geminale oder vicinale Reste  $R^{11A}$ ,  $R^{12A}$ ,  $R^{12A'}$  und  $R^{13A}$  zusammen ein Ringsystem bilden können,
- 20  $R^{15F}$  und  $R^{18F}$  unabhängig voneinander für Wasserstoff, Kohlenwasserstoff- oder substituierte Kohlenwasserstoffreste,
- 25  $R^{16F}$  und  $R^{17F}$  unabhängig voneinander für Wasserstoff, Kohlenwasserstoff- oder substituierte Kohlenwasserstoffreste,
- 30  $R^{18F}$  und  $R^{25F}$  unabhängig voneinander  $C_2$ - $C_{20}$ -Alkenyl,  $C_6$ - $C_{20}$ -Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest, wobei die organischen Reste  $R^{19F}$  und  $R^{25F}$  auch durch Halogene substituiert sein können,
- 35  $R^{20F}$ - $R^{24F}$  unabhängig voneinander Wasserstoff,  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkyl,  $C_2$ - $C_{20}$ -Alkenyl,  $C_6$ - $C_{20}$ -Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest oder  $SiR^{26F}_3$  bedeutet, wobei die organischen Reste  $R^{20F}$ - $R^{24F}$  auch durch Halogene substituiert sein können und je zwei vicinale Reste  $R^{20F}$ - $R^{24F}$  auch zu einem fünf- oder sechsgliedrigen Ring verbunden sein können und
- 40  $R^{26F}$  unabhängig voneinander Wasserstoff,  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkyl,  $C_2$ - $C_{20}$ -Alkenyl,  $C_6$ - $C_{20}$ -Aryl oder Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-

Atomen im Arylrest bedeutet und je zwei Reste  $R^{26F}$  auch zu einem fünf- oder sechsgliedrigen Ring verbunden sein können.

x für 0 oder 1, wobei der komplex der Formel (XVI) für x gleich 0 negativ geladen ist und

y für eine ganze Zahl zwischen 1 und 4 bevorzugt 2 oder 3.

Besonders geeignete sind Übergangsmetallkomplexe mit Fe, Co, Ni, Pd oder Pt als Zentralmetall und Liganden der Formel (XV). Besonders bevorzugt sind Diiminkomplexe des Ni oder Pd, z.B.:

Di(2,6-di-i-propyl-phenyl)-2,3-dimethyl-diazabutadien-palladiumdichlorid, Di(di-i-propyl-phenyl)-2,3-dimethyl-diazabutadien-nickel-dichlorid, Di(2,6-di-i-propyl-phenyl)-dimethyl-diazabutadien-palladium-dimethyl, Di(2,6-di-i-propyl-phenyl)-2,3-dimethyl-diazabutadien-nickel-dimethyl, Di(2,6-dimethyl-phenyl)-2,3-dimethyl-diazabutadien-palladiumdichlorid, Di(2,6-dimethyl-phenyl)-2,3-dimethyl-diazabutadien-nickel-dichlorid, Di(2,6-dimethyl-phenyl)-2,3-dimethyl-diazabutadien-palladium-dimethyl, Di(2,6-dimethyl-phenyl)-2,3-dimethyl-diazabutadien-nickel-dimethyl, Di(2-methyl-phenyl)-2,3-dimethyl-diazabutadien-palladium-dichlorid, Di(2-methyl-phenyl)-2,3-dimethyl-diazabutadien-nickel-dichlorid, Di(2-methyl-phenyl)-2,3-dimethyl-diazabutadien-palladium-dimethyl, Di(2-methyl-phenyl)-2,3-dimethyl-diazabutadien-nickel-dimethyl, Diphenyl-2,3-dimethyl-diazabutadien-palladium-dichlorid, Diphenyl-2,3-dimethyl-diazabutadien-nickel-dichlorid, Diphenyl-2,3-dimethyl-diazabutadien-palladium-dimethyl, Diphenyl-2,3-dimethyl-diazabutadien-nickel-dimethyl, Di(2,6-dimethyl-phenyl)-azanaphthen-palladium-dichlorid, Di(2,6-dimethyl-phenyl)-azanaphthen-nickel-dichlorid, Di(2,6-dimethyl-phenyl)-azanaphthen-palladium-dimethyl, Di(2,6-dimethyl-phenyl)-azanaphthen-nickel-dimethyl, 1,1'-Dipyridyl-palladium-dichlorid, 1,1'-Dipyridyl-nickel-dichlorid, 1,1'-Dipyridyl-palladium-dimethyl, 1,1'-Dipyridyl-nickel-dimethyl.

Besonders geeignete Verbindungen (XIX) sind auch solche, die in J. Am. Chem. Soc. 120, S. 4049 ff, (1998), J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1998, 849 und WO 98/27124 beschrieben sind.  $E^F$  ist bevorzugt Stickstoff und  $R^{19F}$  und  $R^{25F}$  sind in (XIX) bevorzugt Phenyl, Naphthyl, Biphenyl, Anthranyl, o-, m-, p-Methylphenyl, 2,3-, 2,4-, 2,5-, oder 2,6-Dimethylphenyl, -Dichlorphenyl, oder -Dibromphenyl, 2-Chlor-6-methylphenyl, 2,3,4-, 2,3,5-, 2,3,6-, 2,4,5-, 2,4,6- oder 3,4,5-Trimethylphenyl, insbesondere 2,3- oder 2,6-Dimethylphenyl, -Diisopropylphenyl, -Dichlorphenyl, oder -Dibromphenyl und 2,4,6-Trimethylphenyl. Gleichzeitig sind  $R^{20F}$  und  $R^{24F}$  bevorzugt Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, n-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, Benzyl oder Phenyl, insbesondere Wasserstoff oder Methyl.  $R^{21F}$  und  $R^{23F}$  sind bevorzugt Wasserstoff und  $R^{22F}$  bevorzugt Wasserstoff, Methyl, Ethyl oder Phenyl, insbesondere Wasserstoff. Bevorzugt sind Komplexe der Liganden F-XIX mit Übergangsmetallen Fe, Co oder Ni, insbesondere Fe. Besonders bevorzugt sind 2,6-Diacetylpyridinbis(2,4-dimethylphenylimin)eisendichlorid, 2,6-

Diacetylpyridinbis(2,4,6-trimethylphenylimin)eisendichlorid, 2,6-Diacetylpyridinbis(2-chlor-6-methylphenyl)eisendichlorid, 2,6-Diacetylpyridinbis(2,6-diisopropylphenylimin)eisendichlorid, 2,6-Diacetylpyridinbis(2,6-dichlorphenylimin)eisendichlorid, 2,6-Pyridindicarboxaldehydbis(2,6-diisopropylphenylimin)eisendichlorid, 2,6-Diacetylpyridinbis(2,4-dimethylphenylimin)cobaltdichlorid, 2,6-Diacetylpyridinbis(2,4,6-trimethylphenylimin)cobaltdichlorid, 2,6-Diacetylpyridinbis(2-chlor-6-methylphenyl)cobaltdichlorid, 2,6-Diacetylpyridinbis(2,6-diisopropylphenylimin)cobaltdichlorid, 2,6-Diacetylpyridinbis(2,6-dichlorphenylimin)cobaltdichlorid und 2,6-Pyridindicarboxaldehydbis(2,6-diisopropylphenylimin)cobaltdichlorid.

- 10 Als Katalysatoren D) können auch Iminophenolat-Komplexe verwendet werden, wobei die Liganden beispielsweise ausgehend von substituierten oder unsubstituierten Salicylaldehyden und primären Aminen, insbesondere substituierten oder unsubstituierten Arylaminen, hergestellt werden. Auch Übergangsmetallkomplexe mit Pi-Liganden, die im Pi-System ein oder mehrere Heteroatome enthalten, wie beispielsweise der Boratabenzolligand, das Pyrrolylanion oder das
- 15 Phospholyanion, lassen sich als Katalysatoren D) einsetzen.

Des weiteren sind als Katalysatoren D) Komplexe geeignet die zwei oder dreizählige chelatisierende Liganden besitzen. Bei derartigen Liganden ist beispielsweise eine Ether- mit einer Amin- oder Amid-Funktionalität oder ein Amid mit einem Heteroaromaten wie Pyridin verknüpft.

20

Durch derartige Kombinationen von Komponenten A) und D) können z.B. bimodale Produkte hergestellt oder in situ Comonomer erzeugt werden. Bevorzugt wird hierbei mindestens Monocyclopentadienylkomplex A) in Gegenwart von mindestens einem für die Polymerisation von Olefinen üblichen Katalysator D) und gewünschtenfalls ein oder mehreren aktivierende Verbindungen

25 C) verwendet. Hierbei sind je nach Katalysatorkombinationen A) und D) ein oder mehrere aktivierende Verbindungen C) vorteilhaft. Die Polymerisationskatalysatoren D) können ebenfalls geträgert sein und gleichzeitig oder in einer beliebigen Reihenfolge mit dem erfindungsgemäßen Komplex A) verwendet werden. Dabei können der Monocyclopentadienylkomplex A) und die Polymerisationskatalysatoren D) beispielsweise zusammen auf einem Träger B) oder verschiedenen

30 Trägern B) aufgebracht sein. Als Komponente D) können auch Mischungen verschiedener Katalysatoren eingesetzt werden. Das molare Verhältnis von Monocyclopentadienylkomplex A) zu Polymerisationskatalysator D) liegt üblicherweise im Bereich von 1:100 bis 100:1, bevorzugt von 1:10 bis 20:1 und besonders bevorzugt von 1:1 bis 10:1.

- 35 Das Katalysatorsystem kann als weitere Komponente E) zusätzlich noch eine Metallverbindung der allgemeinen Formel (XX),





in der:

- 5  $M^G$  Li, Na, K, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Bor, Aluminium, Gallium, Indium, Thallium, Zink insbesondere Li, Na, K, Mg, Bor, Aluminium oder Zn bedeutet,
- $R^{1G}$  Wasserstoff,  $C_1$ – $C_{10}$ –Alkyl,  $C_6$ – $C_{15}$ –Aryl, Alkylaryl oder Arylalkyl mit jeweils 1 bis 10 C–Atom im Alkylrest und 6 bis 20 C–Atomen im Arylrest,
- 10  $R^{2G}$  und  $R^{3G}$  Wasserstoff, Halogen,  $C_1$ – $C_{10}$ –Alkyl,  $C_6$ – $C_{15}$ –Aryl, Alkylaryl, Arylalkyl oder Alkoxy mit jeweils 1 bis 20 C–Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C–Atomen im Arylrest, oder Alkoxy mit  $C_1$ – $C_{10}$ –Alkyl oder  $C_6$ – $C_{15}$ –Aryl,
- 15  $r^G$  eine ganze Zahl von 1 bis 3
- und
- $s^G$  und  $t^G$  ganze Zahlen von 0 bis 2 bedeuten, wobei die Summe  $r^G + s^G + t^G$  der Wertigkeit von  $M^G$  entspricht,

20

enthalten, wobei die Komponente E) nicht identisch mit der Komponente C) ist. Es können auch Mischungen verschiedener Metallverbindungen der Formel (XX) eingesetzt werden.

25

Von den Metallverbindungen der allgemeinen Formel (XX) sind diejenigen bevorzugt, in denen  $M^G$  Lithium, Magnesium, Bor oder Aluminium bedeutet und

$R^{1G}$  für  $C_1$ – $C_{20}$ –Alkyl stehen.

30

Besonders bevorzugte Metallverbindungen der Formel (XX) sind Methyllithium, Ethyllithium, n-Butyllithium, Methylmagnesiumchlorid, Methylmagnesiumbromid, Ethylmagnesiumchlorid, Ethylmagnesiumbromid, Butylmagnesiumchlorid, Dimethylmagnesium, Diethylmagnesium, Dibutylmagnesium, n-Butyl-n-octylmagnesium, n-Butyl-n-heptylmagnesium, insbesondere n-Butyl-n-octylmagnesium, Tri-n-hexylaluminium, Tri-iso-butylaluminium, Tri-n-butylaluminium, Triethylaluminium, Dimethylaluminiumchlorid, Dimethylaluminiumfluorid, Methylaluminiumdichlorid, Methylaluminiumsesquichlorid, Diethylaluminiumchlorid und Trimethylaluminium und Mischungen davon. Auch die partiellen Hydrolyseprodukte von Aluminiumalkylen mit Alkoholen können eingesetzt werden.

35

40

Wenn eine Metallverbindung E) eingesetzt wird, ist sie bevorzugt in einer solchen Menge im Katalysatorsystem enthalten, daß das molare Verhältnis von  $M^G$  aus Formel (XX) zu Über-

gangsmetall aus Monocyclopentadienylverbindung A) von 2000:1 bis 0,1:1, bevorzugt von 800:1 bis 0,2:1 und besonders bevorzugt von 100:1 bis 1:1 beträgt.

5 In der Regel wird der Katalysatorfeststoff zusammen mit weiterer Metallverbindung E) der allgemeinen Formel (XX), wobei diese sich von der oder den bei der Herstellung des Katalysatorfeststoffs verwendeten Metallverbindungen E) unterscheiden kann, als Bestandteil eines Katalysatorsystems zur Polymerisation oder Copolymerisation von Olefinen eingesetzt. Es ist auch möglich, insbesondere dann, wenn der Katalysatorfeststoff keine aktivierende Komponente C) enthält, daß das Katalysatorsystem zusätzlich zum Katalysatorfeststoff eine oder mehrere aktivierende Verbindungen C) enthält, die gleich oder verschieden von eventuell im Katalysatorfeststoff enthaltenden aktivierenden Verbindungen C) sind.

15 Bevorzugt wird zur Herstellung der erfindungsgemäßen Katalysatorsysteme mindestens eine der Komponenten A) und/oder C) auf dem Träger B) durch Physisorption oder auch durch eine chemische Reaktion, das bedeutet eine kovalente Anbindung der Komponenten, mit reaktiven Gruppen der Trägeroberfläche fixiert. Die Reihenfolge der Zusammengabe von Trägerkomponente B), Komponente A) und gegebenenfalls Komponente C) ist beliebig. Die Komponenten A) und C) können unabhängig voneinander oder auch gleichzeitig oder vorvermischt zu B) zugegeben werden. Nach den einzelnen Verfahrensschritten kann der Feststoff mit geeigneten inerten Lösungsmitteln wie aliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffen gewaschen werden.

25 In einer bevorzugten Ausführungsform wird der Monocyclopentadienylkomplex A) in einem geeigneten Lösungsmittel mit der aktivierenden Verbindung C) in Kontakt gebracht, wobei üblicherweise ein lösliches Reaktionsprodukt, ein Addukt oder ein Gemisch erhalten wird. Die so erhaltene Zubereitung wird dann mit dem gegebenenfalls vorbehandelten Träger B) in Kontakt gebracht, und das Lösungsmittel vollständig oder teilweise entfernt. Bevorzugt erhält man dann einen Feststoff in Form eines frei fließenden Pulvers. Beispiele für die technische Realisierung des obigen Verfahrens sind in WO 96/00243, WO 98/40419 oder WO 00/05277 beschrieben. Einer weitere bevorzugte Ausführungsform ist, zunächst die kationenbildende Verbindung C) auf dem Träger B) zu erzeugen und anschließend diese geträgerte kationenbildende Verbindung mit dem Monocyclopentadienylkomplex A) in Kontakt zu bringen.

35 Die Komponente D) kann ebenfalls in beliebiger Reihenfolge mit den Komponenten A) und optional B), C) und E) umgesetzt werden. Bevorzugt wird D) zuerst mit Komponente C) in Kontakt gebracht und danach mit den Komponenten A) und B) und eventuell weiterem C) wie weiter oben verfahren. In einer anderen bevorzugten Ausführungsform wird ein Katalysatorfeststoff aus den Komponenten A), B) und C) wie weiter oben beschrieben dargestellt und dieser während, zu Beginn oder kurz vor der Polymerisation mit der Komponente E) in Kontakt gebracht. Bevorzugt wird E) zuerst mit dem zu polymerisierenden  $\alpha$ -Olefin in Kontakt gebracht und anschließend der Katalysatorfeststoff aus den Komponenten A), B) und C) wie weiter oben beschrieben, zugegeben.

Der Monocyclopentadienylkomplex A) kann dabei entweder vor oder nach Kontaktierung mit den zu polymerisierenden Olefinen mit der oder den Komponenten C) und/oder D) in Kontakt gebracht werden. Auch eine Voraktivierung mit ein oder mehreren Komponenten C) vor der Durchmischung mit dem Olefin und weitere Zugabe der gleichen oder anderer Komponenten C) und/oder D) nach Kontaktierung dieses Gemisches mit dem Olefin ist möglich. Eine Voraktivierung erfolgt in der Regel bei Temperaturen zwischen 10-100°C, bevorzugt zwischen 20-80°C.

Es ist weiterhin möglich, das Katalysatorsystem zunächst mit  $\alpha$ -Olefinen, bevorzugt linearen  $C_2$ - $C_{10}$ -1-Alkenen und insbesondere mit Ethylen oder Propylen vorzupolymerisieren und dann den resultierenden vorpolymerisierten Katalysatorfeststoff bei der eigentlichen Polymerisation zu verwenden. Üblicherweise liegt das Massenverhältnis von bei der Vorpolymerisation eingesetztem Katalysatorfeststoff zu hinzupolymerisiertem Monomer im Bereich von 1:0,1 bis 1:1000, bevorzugt 1:1 bis 1:200.

Weiterhin kann als Additiv während oder nach der Herstellung des Katalysatorsystems eine geringe Menge eines Olefins, bevorzugt eines  $\alpha$ -Olefins, beispielsweise Vinylcyclohexan, Styrol oder Phenyl dimethylvinylsilan, als modifizierende Komponente, ein Antistatikum oder eine geeignete inerte Verbindung wie ein Wachs oder Öl zugesetzt werden. Das molare Verhältnis von Additiven zu Übergangsmetallverbindung B) beträgt dabei üblicherweise von 1:1000 bis 1000:1, bevorzugt von 1:5 bis 20:1.

Die erfindungsgemäßen Katalysatorsysteme eignen sich zur Polymerisation von Olefinen und vor allem zur Polymerisation von  $\alpha$ -Olefinen, d.h. Kohlenwasserstoffen mit endständigen Doppelbindungen. Geeignete Monomere können funktionalisierte olefinisch ungesättigte Verbindungen wie Acrolein, Ester- oder Amidderivate der Acryl- oder Methacrylsäure, beispielsweise Acrylate, Methacrylate oder Acrylnitril oder Vinylester, beispielsweise Vinylacetat sein. Bevorzugt sind unpolare olefinische Verbindungen, worunter auch arylsubstituierte  $\alpha$ -Olefine fallen. Besonders bevorzugte  $\alpha$ -Olefine sind lineare oder verzweigte  $C_2$ - $C_{12}$ -1-Alkene, insbesondere lineare  $C_2$ - $C_{10}$ -1-Alkene wie Ethen, Propen, 1-Buten, 1-Penten, 1-Hexen, 1-Hepten, 1-Octen, 1-Decen oder verzweigte  $C_2$ - $C_{10}$ -1-Alkene wie 4-Methyl-1-penten, konjugierte und nicht konjugierte Diene wie 1,3-Butadien, 1,5-Hexadien, oder 1,7-Octadien oder vinylaromatische Verbindungen wie Styrol oder substituiertes Styrol. Es können auch Gemische aus verschiedenen  $\alpha$ -Olefinen polymerisiert werden. Bevorzugt wird mindestens ein Olefin ausgewählt aus der Gruppe Ethen, Propen, 1-Buten, 1-Penten, 1-Hexen, 1-Hepten, 1-Octen und 1-Decen polymerisiert.

Geeignete Olefine sind auch solche, bei denen die Doppelbindung Teil einer cyclischen Struktur ist, die ein oder mehrere Ringsysteme aufweisen kann. Beispiele hierfür sind Cyclopenten, Cyclohexen, Norbornen, Tetracyclododecen oder Methylnorbornen oder Diene wie 5-Ethyliden-2-norbornen, Norbornadien oder Ethylnorbornadien.

Es können auch Gemische aus zwei oder mehreren Olefinen polymerisiert werden. Im Gegensatz zu einigen bekannten Eisen- und Cobaltkomplexen zeigen die erfindungsgemässen Monocyclopentadienylkomplexe eine gute Polymerisationsaktivität auch mit höheren  $\alpha$ -Olefinen, so daß ihre Eignung zur Copolymerisation besonders hervorzuheben ist. Insbesondere lassen sich die erfindungsgemässen Monocyclopentadienylkomplexe zur Polymerisation oder Copolymerisation von Ethen oder Propen einsetzen. Als Comonomere bei der Ethenpolymerisation werden bevorzugt  $C_3$ - $C_8$ - $\alpha$ -Olefine oder Norbornen, insbesondere 1-Buten, 1-Penten, 1-Hexen und/oder 1-Octen verwendet. Bevorzugt werden Monomermischungen mit mindestens 50 mol-% Ethen verwendet. Bevorzugte Comonomere bei der Propylenpolymerisation sind Ethen und/oder Buten.

Die Polymerisation kann in bekannter Weise in Masse, in Suspension, in der Gasphase oder in einem überkritischen Medium in den üblichen, für die Polymerisation von Olefinen verwendeten Reaktoren durchgeführt werden. Sie kann diskontinuierlich oder bevorzugt kontinuierlich in einer oder mehreren Stufen erfolgen. Es kommen Hochdruck-Polymerisationsverfahren in Rohrreaktoren oder Autoklaven, Lösungsverfahren, Suspensionsverfahren, gerührte Gasphasenverfahren oder Gasphasenwirbelschichtverfahren in Betracht.

Die Polymerisationen werden üblicherweise bei Temperaturen im Bereich von -60 bis 350°C und unter Drücken von 0,5 bis 4000 bar bei mittleren Verweilzeiten von 0,5 bis 5 Stunden, bevorzugt von 0,5 bis 3 Stunden durchgeführt. Die vorteilhaften Druck- und Temperaturbereiche zur Durchführung der Polymerisationen hängen üblicherweise von der Polymerisationsmethode ab. Bei den Hochdruck-Polymerisationsverfahren, die üblicherweise bei Drücken zwischen 1000 und 4000 bar, insbesondere zwischen 2000 und 3500 bar, durchgeführt werden, werden in der Regel auch hohe Polymerisationstemperaturen eingestellt. Vorteilhafte Temperaturbereiche für diese Hochdruck-Polymerisationsverfahren liegen zwischen 200 und 320°C, insbesondere zwischen 220 und 290°C. Bei Niederdruck-Polymerisationsverfahren wird in der Regel eine Temperatur eingestellt, die mindestens einige Grad unter der Erweichungstemperatur des Polymerisates liegt. Insbesondere werden in diesen Polymerisationsverfahren Temperaturen zwischen 50 und 180°C, vorzugsweise zwischen 70 und 120°C, eingestellt. Bei den Suspensionspolymerisationen wird üblicherweise in einem Suspensionsmittel, vorzugsweise in einem inerten Kohlenwasserstoff, wie beispielsweise iso-Butan, oder Gemischen von Kohlenwasserstoffen oder aber in den Monomeren selbst polymerisiert. Die Polymerisationstemperaturen liegen i.a. im Bereich von -20 bis 115°C, der Druck i.a. im Bereich von 1 bis 100 bar. Der Feststoffgehalt der Suspension liegt i.a. im Bereich von 10 bis 80 %. Es kann sowohl diskontinuierlich, z.B. in Rührautoklaven, als auch kontinuierlich, z.B. in Rohrreaktoren, bevorzugt in Schleifenreaktoren, gearbeitet werden. Insbesondere kann nach dem Phillips-PF-Verfahren, wie in der US-A 3 242 150 und US-A 3 248 179 beschrieben, gearbeitet werden. Die Gasphasenpolymerisation wird i.a. im Bereich von 30 bis 125°C durchgeführt.

Von den genannten Polymerisationsverfahren ist die Gasphasenpolymerisation, insbesondere in

Gasphasenwirbelschicht-Reaktoren, die Lösungspolymerisation, sowie die Suspensionspolymerisation, insbesondere in Schleifen- und Rührkesselreaktoren, besonders bevorzugt. Die Gasphasenpolymerisation kann auch in der sogenannten condensed oder supercondensed Fahrweise durchgeführt werden, bei dem ein Teil des Kreisgases unter den Taupunkt gekühlt und als Zweiphasen-Gemisch in den Reaktor zurückgeführt wird. Des weiteren kann ein sogenannter Multizonenreaktor eingesetzt werden, worin zwei Polymerisationszonen miteinander verknüpft sind und das Polymer abwechselnd, mehrfach durch diese zwei Zonen geleitet wird, wobei die beiden Zonen auch unterschiedliche Polymerisationsbedingungen besitzen können. Eine derartiger Reaktor ist beispielsweise in der WO 97/04015 beschrieben. Die verschiedenen oder auch gleichen Polymerisationsverfahren können auch wahlweise miteinander in Serie geschaltet sein und so eine Polymerisationskaskade bilden, wie beispielsweise im Hostalen Verfahren. Auch eine parallele Reaktorführung zwei oder mehrerer gleicher oder verschiedener Verfahren ist möglich. Weiterhin können bei den Polymerisationen auch Molmassenregler, beispielsweise Wasserstoff, oder übliche Zuschlagstoffe wie Antistatika mitverwendet werden.

Die erfindungsgemässen Monocyclopentadienylkomplexe und die sie enthaltenden Katalysatorsysteme können auch mittels kombinatorischer Methoden dargestellt oder mit Hilfe dieser kombinatorischen Methoden auf ihre Polymerisationsaktivität getestet werden.

Durch das erfindungsgemäßen Verfahren lassen sich Polymerisate von Olefinen darstellen. Der Begriff Polymerisation, wie er zur Beschreibung der Erfindung hier verwendet wird, umfaßt sowohl Polymerisation als auch Oligomerisation, d.h. Oligomere und Polymere mit Molmassen  $M_w$  im Bereich von etwa 56 bis 10000000 können durch diese Verfahren erzeugt werden.

Auf Grund ihrer guten mechanischen Eigenschaften eignen sich die mit dem erfindungsgemäßen Katalysatorsystem hergestellten Polymerisate von Olefinen vor allem für die Herstellung von Folien, Fasern und Formkörpern.

Die erfindungsgemäßen Katalysatorsysteme zeichnen sich dadurch aus, daß sie eine sehr hohe Produktivität bei der Polymerisation von Olefinen aufweisen, Vorteile bei der Aufarbeitung der Polymerisate nach der Polymerisation bieten, und zu deutlich weniger Problemen im Hinblick auf Katalysatorrückstände im Polymerisat führen. Die mit dem erfindungsgemäßen Katalysatorsystem hergestellten Polymerisate eignen sich bevorzugt für solche Anwendungen, die eine hohe Produktreinheit erfordern. Die erfindungsgemässen Katalysatorsysteme zeigen ausserdem auch bei relativ niedrigem molaren Verhältnis von Alumoxan zu Organoübergangsmetall eine sehr gute Aktivität.

#### Beispiele

Die Dichte [g/cm<sup>3</sup>] wurde nach ISO 1183 bestimmt.

Die Bestimmung der Molmassenverteilungen und der daraus abgeleiteten Mittelwerte  $M_n$ ,  $M_w$ , und  $M_w/M_n$  erfolgte mittels Hochtemperatur-Gelpermeations-chromatographie in Anlehnung an DIN 55672 unter folgende Bedingungen: Lösungsmittel: 1,2,4-Trichlorbenzol, Fluß: 1ml/min, Temperatur: 140°C, Kalibrierung mit PE Standards.

5

Abkürzungen in der folgenden Tabelle:

Kat.	Katalysator
t(Poly)	Dauer der Polymerisation
Polymer	Menge an gebildetem Polymer
10 $M_w$	Gewichtsmittel der Molmasse
$M_n$	Zahlenmittel der Molmasse
Dichte	Polymerdichte
Prod.	Produktivität des Katalysators in g erhaltenem Polymer pro mmol eingesetztem Katalysator (Chromkomplex) pro Stunde

15

#### Beispiel 1

##### 1.1. Darstellung von [2-(1H-Inden-3-yl)methyl]pyridin

Eine Mischung von 29,5 ml (0,3 mol) alpha-Picolin in 140 ml Tetrahydrofuran wurde auf -20°C gekühlt und anschliessend 187,5 ml n-Butyllithium (1,6M in Hexan, 0,3 mol) unter Rühren zugegeben. Man liess die Mischung unter Rühren auf Raumtemperatur erwärmen und gab dann unter Rühren eine Lösung von 39,6 g (0,3 mol) 1-Indanon in 35 ml Tetrahydrofuran über einen Zeitraum von 25 min zu. Danach wurde weitere 1,5 h gerührt, die Mischung mit 600 ml verdünnter Salzsäure hydrolysiert, die organische Phase abgetrennt und die Wasserphase einmal mit Diethylether extrahiert. Danach wurde die Wasserphase mit wässriger Ammoniaklösung neutralisiert und dreimal mit je 150 ml Chloroform extrahiert. Die organischen Phasen wurden vereinigt und das Lösungsmittel abdestilliert. Das so erhaltene 1-(2-Pyridinylmethyl)-1-Indanol wurde mit 500 ml 10 Gew.-% Salzsäure gelöst und 3 Stunden im Wasserbad erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde abgekühlt, mit Ether gewaschen und die Wasserphase mit wässriger ammoniaklösung neutralisiert. Die neutralisierte Wasserphase wurde 3 mal mit jeweils 150 ml Chloroform extrahiert und die vereinten organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Abfiltrieren des Magnesiumsulfates wurde das Lösungsmittel abdestilliert und ergab so eine 52,7 g einer Mischung aus 2-(1H-Inden-3-ylmethyl)pyridin und 2-[(E)-2,3-Dihydro-1H-inden-1-ylidenmethyl]pyridin im Verhältnis 10:9 in einer Gesamtausbeute von 95%. NMR 1H (CDCl<sub>3</sub>): 8,61 (d, 1H); 7,61 (td, 1H); 7,55 (d, 1H); 7,51 (d, 1H); 7,36 (d, 1H); 7,32-7,22 (m, 3H); 7,16 (dd, 1H); 6,31 (m, 1H); 4,17 br s, 2H); 3,43 (br s, 2H).

35

##### 1.2. Darstellung von (1-(2-Pyridylmethyl)indenyl)chromdichlorid

Eine Lösung von 52,7 g des obigen Gemisches aus 2-(1H-Inden-3-ylmethyl)pyridin und 2-[(E)-2,3-Dihydro-1H-inden-1-ylidenmethyl]pyridin im molaren Verhältnis 10:9 in 550 ml Tetrahydrofuran wurde auf -100°C gekühlt. Dazu wurden langsam 80,5 ml einer 15%igen n-Butyllithium-

40

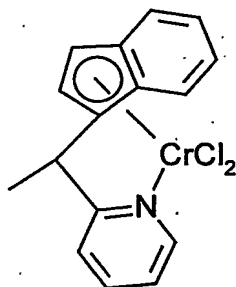
Lösung in Hexan (0,1288 mol) zugetropft. Nach beendeter Zugabe wurde das Reaktionsgemisch weitere 45 min bei  $-100^{\circ}\text{C}$  gerührt. Man liess die Mischung anschliessend auf Raumtemperatur erwärmen. Nach weiteren 2 Stunden Rühren wurde die Lösung auf  $-60^{\circ}\text{C}$  gekühlt und 49 g (0,1288 mol) Chromtrichloridtris(tetrahydrofuran) unter Rühren zugegeben. Man liess langsam auf Raumtemperatur erwärmen und rührte anschliessend noch weitere 10 h bei Raumtemperatur. Danach wurde das Reaktionsgemisch 20 min unter Rückfluss gesiedet und anschliessend auf Raumtemperatur gekühlt. Der ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert und mit heissem Tetrahydrofuran gewaschen. Der Feststoff wurde anschliessend mit Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet. Dies ergab 24,9 g (1-(2-Pyridylmethyl)indenyl)chromdichlorid (59%).

## Beispiel 2

### 2.1. Darstellung von [2-(1H-Inden-3-yl)-1-methylethyl]pyridin

Eine Lösung von 7,25 g (0,046 mol) 2-Brompyridin in 20 ml Diethylether wurde auf  $-60^{\circ}\text{C}$  gekühlt und anschliessend eine Mischung aus 28,7 ml n-Butyllithium (1,6M in Hexan, 0,046 mol) und 70 ml Diethylether unter Rühren zugegeben. Man liess die Mischung weitere 15 min Rühren und gab dann eine Lösung von 7,16 g (0,046 mol) 1-(1-Methylethyliden)-1-Inden, gelöst in 10 ml Ether zu. Man liess die Mischung auf Raumtemperatur erwärmen und hydrolisierte mit 100 ml verdünnter Salzsäure. Die organische Phase wurde abgetrennt, die Wasserphase einmal mit Diethylether extrahiert, die Wasserphase anschliessend mit wässriger Ammoniaklösung neutralisiert und dreimal mit je 50 ml Chloroform extrahiert. Die organischen Phasen wurden vereinigt, über Magnesiumsulfat getrocknet, abfiltriert und das Lösungsmittel abdestilliert. Man erhielt 0,54 g (5%) [2-(1H-Inden-3-yl)-1-methylethyl]pyridin.

### 2.2. Darstellung von (3-(2-Pyridyl-1-methylethyl)indenyl)chromdichlorid



Eine Lösung von 0,54 g (0,0023 mol) [2-(1H-Inden-3-yl)-1-methylethyl]pyridin in 20 ml Tetrahydrofuran wurde auf  $-100^{\circ}\text{C}$  gekühlt. Dazu wurden langsam 1,72 ml einer 15%igen n-Butyllithium-Lösung in Hexan (0,0027 mol) zugetropft. Nach beendeter Zugabe wurde das Reaktionsgemisch weitere 30 min bei  $-100^{\circ}\text{C}$  gerührt. Man liess die Mischung anschliessend auf Raumtemperatur erwärmen. Nach weiteren 1 Stunden Rühren wurde die Lösung auf  $-60^{\circ}\text{C}$  gekühlt und 1,1 g (0,0029 mol) Chromtrichloridtris(tetrahydrofuran) unter Rühren zugegeben. Man liess langsam auf Raumtemperatur erwärmen und rührte anschliessend noch weitere 10 h bei Raumtemperatur. Danach wurde das Reaktionsgemisch 20 min unter Rückfluss gesiedet und anschliessend auf

Raumtemperatur gekühlt. Der ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert, mit Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet. Dies ergab 0,3 g (3-(2-Pyridyl-1-methylethyl)indenyl)chromdichlorid (37%).

## 5 Beispiel 3

### 3.1. Darstellung von 2-Isopropylpyridin

Eine Lösung von 19,4 ml (0,17 mol) 2-Ethylpyridin in 100 ml Tetrahydrofuran wurde auf -20°C gekühlt und anschliessend 125 ml n-Butyllithium (1,6M in Hexan, 0,2 mol) unter Rühren zugegeben. Man liess die Mischung auf Raumtemperatur kommen, rührte eine weitere Stunde und kühlte anschliessend wieder auf -20°C ab. Dann wurde eine Lösung von 18 ml (0,25 mol) Methyljodid, gelöst in 20 ml Tetrahydrofuran so zugegeben, dass die Temperatur bei -20°C blieb. Man liess die Mischung auf Raumtemperatur erwärmen, rührte weitere 14 h und hydrolisierte mit 60 ml Wasser. Die organische Phase wurde abgetrennt und die Wasserphase dreimal mit je 50 ml Diethylether extrahiert. Die organischen Phasen wurden vereinigt, über Magnesiumsulfat getrocknet, abfiltriert und das Lösungsmittel abdestilliert. Der so erhaltene Rückstand wurde bei 81-84°C/60 torr destilliert. Man erhielt 10,88 g (53%) 2-Isopropylpyridine.

### 3.2. Darstellung von 2-[1-(1H-Inden-3-yl)-1-methylethyl]pyridin

Eine Lösung von 10,8 g (0,09 mol) 2-Isopropylpyridin in 47 ml Tetrahydrofuran wurde auf -20°C gekühlt und anschliessend 62,5 ml n-Butyllithium (1,6M in Hexan, 0,11 mol) unter Rühren zugegeben. Man liess die Mischung auf Raumtemperatur kommen und rührte eine weitere Stunde. Dann wurde eine Lösung von 15,84 g (0,12 mol) 1-Indanon, gelöst in 12 ml Tetrahydrofuran so zugegeben, dass die Temperatur bei 25°C blieb. Man liess die Mischung weitere 12 h rühren und hydrolisierte mit 200 ml verdünnter Salzsäure. Die organische Phase wurde abgetrennt, die Wasserphase einmal mit Diethylether extrahiert, die Wasserphase anschliessend mit wässriger Ammoniaklösung neutralisiert und dreimal mit je 100 ml Chloroform extrahiert. Die organischen Phasen wurden vereinigt, über Magnesiumsulfat getrocknet, abfiltriert und das Lösungsmittel abdestilliert. Man erhielt 16,6 g (77%) 2-[1-(1H-Inden-3-yl)-1-methylethyl]pyridin.

## 30 Beispiel 4

### 4.1. Darstellung von [2-(1H-Inden-3-yl)(phenyl)methyl]pyridin

Eine Mischung von 3,23 ml (0,02 mol) 2-Benzylpyridin in 15 ml Diethylether wurde auf -20°C gekühlt und anschliessend 13 ml n-Butyllithium (1,6M in Hexan, 0,02 mol) unter Rühren zugegeben. Man liess die Mischung auf Raumtemperatur kommen, rührte eine weitere Stunde und kühlte anschliessend auf -60°C ab. Dann wurde eine Lösung von 2,8 g (0,021 mol) 1-Indanon in 10 ml Diethylether unter Beibehaltung der Temperatur zugegeben. Man liess die Mischung auf Raumtemperatur erwärmen, rührte weitere 3,5 h und hydrolisierte mit 40 ml verdünnter Salzsäure. Der ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert, die organische Phase abgetrennt und die Wasserphase zweimal mit Ethylacetat extrahiert. Danach wurde die Wasserphase mit wässriger Ammoniaklösung neutralisiert und dreimal mit je 30 ml Methylenchlorid extrahiert. Die organischen Phasen



wurden vereinigt, über Magnesiumsulfat getrocknet, abfiltriert und das Lösungsmittel abdestilliert. Umkristallisation des so erhaltenen Rückstandes aus Hexan ergab 1,9 g (34%) [2-(1H-Inden-3-yl)(phenyl)methyl]pyridin.

#### 5 4.2. Darstellung von (3-(2-Pyridyl-1-phenylmethyl)indenyl)chromdichlorid

Eine Lösung von 4,63 g (0,016 mol) [2-(1H-Inden-3-yl)(phenyl)methyl]pyridin in 60 ml Tetrahydrofuran wurde auf -100°C gekühlt. Dazu wurden langsam 11 ml einer 15%igen n-Butyllithium-Lösung in Hexan (0,016 mol) zugetropft. Nach beendeter Zugabe wurde das Reaktionsgemisch eine weitere Stunde bei -100°C gerührt. Man liess die Mischung anschliessend auf Raumtemperatur erwärmen. Nach einer weiteren Stunden Rühren wurde die Lösung auf -60°C gekühlt und 6,15 g (0,016 mol) Chromtrichloridtris(tetrahydrofuran) unter Rühren zugegeben. Man liess langsam auf Raumtemperatur erwärmen und rührte anschliessend noch weitere 10 h bei Raumtemperatur. Danach wurde das Reaktionsgemisch 20 min unter Rückfluss gesiedet und anschliessend auf Raumtemperatur gekühlt. Der ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert, mit Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet. Dies ergab 4,4 g (3-(2-Pyridyl-1-phenylmethyl)indenyl)chromdichlorid (40%).

#### Vergleichsbeispiel 1

5-[(2-Pyridyl)methyl]-1,2,3,4-tetramethylcyclopentadienylchromdichlorid wurde entsprechend der WO01/92346 dargestellt.

#### Polymerisation

Es wurde in einem 1l-Vierhalskolben mit Kontaktthermometer, Rührer mit Teflonblatt, Heizpilz und Gaseinleitungsrohr bei 40°C unter Argon polymerisiert. Zu einer Lösung der in Tabelle 1 angegebenen Menge des entsprechenden Komplexes in 250 ml Toluol wurde die entsprechende MAO-Menge (10%ige Lösung in Toluol, Cr:Al = 1:500) zugegeben und die auf 40°C im Wasserbad erhitzt.

Es wurden kurz vor der Ethylenzugabe 3ml Hexen vorgelegt und anschließend Ethylen mit einer Flußgeschwindigkeit von ca. 20 bis 40 l/h bei Atmosphärendruck durchgeleitet. Die Restmenge an Hexen (7 ml) wurde innerhalb von 15 min über einer Tropftrichter zudosiert. Nach der in Tabelle 1 angegebenen Zeit unter konstantem Ethylenfluß wurde die Polymerisation durch Zugabe von methanolischer HCl-Lösung (15 ml konzentrierte Salzsäure in 50 ml Methanol) abgebrochen. Anschließend wurden 250 ml Methanol zugegeben und das entstandene weiße Polymer abfiltriert, mit Methanol gewaschen und bei 70°C getrocknet.

Tabelle 1: Polymerisationsergebnisse

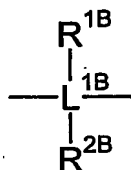
Katalysator aus Bsp.	Menge Kat. [mg]	t(Poly) [min]	Polymer [g]	Prod. [g/mmolCr h]	Mw [g/mol]	Mw/Mn	Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]
4	9,6	12	8,7	1836	238574	3,88	0,8898
V1	7,7	20	12,8	1692	28067	4,61	0,94

## Patentansprüche

1. Monocyclopentadienylkomplexe, die folgendes Strukturmerkmal der allgemeinen Formel  $(Cp)(-Z-A)_mM$  (I) enthalten, worin die Variablen folgende Bedeutung haben:

Cp ein Cyclopentadienyl-System

Z eine Brücke zwischen A und Cp der Formel



ist, wobei

$L^{1B}$  unabhängig voneinander Kohlenstoff oder Silizium bedeutet,

$R^{1B}$   $C_2$ - $C_{20}$ -Alkyl,  $C_2$ - $C_{20}$ -Alkenyl,  $C_6$ - $C_{20}$ -Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest oder  $SiR^{3B}_3$  bedeutet, wobei der organische Reste  $R^{1B}$  auch durch Halogene substituiert sein kann und  $R^{1B}$  und A auch zu einem fünf- oder sechsgliedrigen Ring verbunden sein können,

$R^{2B}$  Wasserstoff,  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkyl,  $C_2$ - $C_{20}$ -Alkenyl,  $C_6$ - $C_{20}$ -Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest oder  $SiR^{3B}_3$  bedeutet, wobei der organische Reste  $R^{2B}$  auch durch Halogene substituiert sein kann und  $R^{2B}$  und A auch zu einem fünf- oder sechsgliedrigen Ring verbunden sein können,

$R^{3B}$  unabhängig voneinander Wasserstoff,  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkyl,  $C_2$ - $C_{20}$ -Alkenyl,  $C_6$ - $C_{20}$ -Aryl oder Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest bedeutet und je zwei Reste  $R^{3B}$  auch zu einem fünf- oder sechsgliedrigen Ring verbunden sein können,

A ein unsubstituiertes, substituiertes oder kondensiertes, heteroaromatisches Ringsystem,

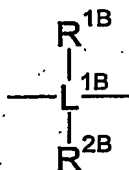
M ein Metall ausgewählt aus der Gruppe Titan in der Oxidationsstufe 3, Vanadium, Chrom, Molybdän und Wolfram und

m 1, 2 oder 3 ist.

2. Monocyclopentadienylkomplexe nach Anspruch 1, der allgemeinen Formel  $(\text{Cp})(-\text{Z}-\text{A})_m\text{MX}_k$  (VI), worin die Variablen folgende Bedeutung haben:

Cp ein Cyclopentadienyl-System

Z eine Brücke zwischen A und Cp der Formel



ist, wobei

$\text{L}^{1\text{B}}$  unabhängig voneinander Kohlenstoff oder Silizium bedeutet,

$\text{R}^{1\text{B}}$   $\text{C}_2\text{-C}_{20}$ -Alkyl,  $\text{C}_2\text{-C}_{20}$ -Alkenyl,  $\text{C}_6\text{-C}_{20}$ -Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest oder  $\text{SiR}^{3\text{B}}_3$  bedeutet, wobei der organische Reste  $\text{R}^{1\text{B}}$  auch durch Halogene substituiert sein kann und  $\text{R}^{1\text{B}}$  und A auch zu einem fünf- oder sechsgliedrigen Ring verbunden sein können;

$\text{R}^{2\text{B}}$  Wasserstoff,  $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -Alkyl,  $\text{C}_2\text{-C}_{20}$ -Alkenyl,  $\text{C}_6\text{-C}_{20}$ -Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest oder  $\text{SiR}^{3\text{B}}_3$  bedeutet, wobei der organische Reste  $\text{R}^{2\text{B}}$  auch durch Halogene substituiert sein kann und  $\text{R}^{2\text{B}}$  und A auch zu einem fünf- oder sechsgliedrigen Ring verbunden sein können,

$\text{R}^{3\text{B}}$  unabhängig voneinander Wasserstoff,  $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -Alkyl,  $\text{C}_2\text{-C}_{20}$ -Alkenyl,  $\text{C}_6\text{-C}_{20}$ -Aryl oder Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest bedeutet und je zwei Reste  $\text{R}^{3\text{B}}$  auch zu einem fünf- oder sechsgliedrigen Ring verbunden sein können,

A ein unsubstituiertes, substituiertes oder kondensiertes, heteroaromatisches Ringsystem,

M ein Metall ausgewählt aus der Gruppe Titan in der Oxidationsstufe 3, Vanadium, Chrom, Molybdän und Wolfram,

m 1, 2 oder 3,

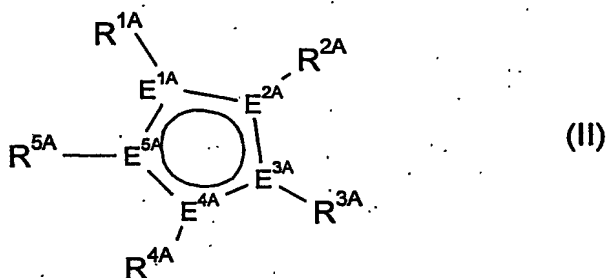
X unabhängig voneinander Fluor, Chlor, Brom, Jod, Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alkenyl, C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-Aryl, Alkylaryl mit 1-10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest, NR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>, OR<sup>1</sup>, SR<sup>1</sup>, SO<sub>3</sub>R<sup>1</sup>, OC(O)R<sup>1</sup>, CN, SCN, β-Diketonat, CO, BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, PF<sub>6</sub><sup>-</sup>, oder sperrige nichtkoordinierende Anionen,

R<sup>1</sup>-R<sup>2</sup> unabhängig voneinander Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>-Alkenyl, C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest, SiR<sup>3</sup><sub>3</sub>, wobei die organischen Reste R<sup>1</sup>-R<sup>2</sup> auch durch Halogene substituiert sein können und je zwei Reste R<sup>1</sup>-R<sup>2</sup> auch zu einem fünf- oder sechsgliedrigen Ring verbunden sein können,

R<sup>3</sup> unabhängig voneinander Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>-Alkenyl, C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest und je zwei Reste R<sup>3</sup> auch zu einem fünf- oder sechsgliedrigen Ring verbunden sein können und

k 1, 2, oder 3 ist.

3. Monocyclopentadienylkomplexe nach den Ansprüchen 1 oder 2, worin das Cyclopentadienylsystem Cp die Formel (II) hat:



worin die Variablen folgende Bedeutung besitzen:

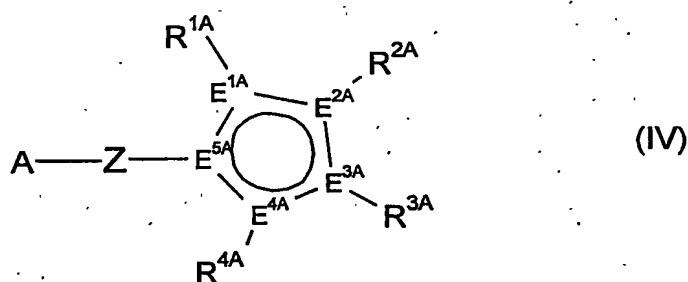
E<sup>1A</sup>-E<sup>5A</sup> Kohlenstoff oder maximal ein E<sup>1A</sup> bis E<sup>5A</sup> Phosphor,

R<sup>1A</sup>-R<sup>5A</sup> unabhängig voneinander Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>-Alkenyl, C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest, NR<sup>6A</sup><sub>2</sub>, N(SiR<sup>6A</sup><sub>3</sub>)<sub>2</sub>, OR<sup>6A</sup>, OSiR<sup>6A</sup><sub>3</sub>, SiR<sup>6A</sup><sub>3</sub>, BR<sup>6A</sup><sub>2</sub>, wobei die organischen Reste R<sup>1A</sup>-R<sup>5A</sup> auch durch Halogene substituiert sein können und je zwei vicinale Reste R<sup>1A</sup>-R<sup>5A</sup> auch zu einem fünf- oder sechsgliedrigen Ring verbun-

den sein können, und/oder dass zwei vicinale Reste  $R^{1A}$ - $R^{5A}$  zu einem Heterocyclus verbunden sind, welcher mindestens ein Atom aus der Gruppe N, P, O oder S enthält, wobei 1, 2 oder 3 Substituenten  $R^{1A}$ - $R^{5A}$  eine Gruppe -Z-A ist und

$R^{6A}$  unabhängig voneinander Wasserstoff,  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkyl,  $C_2$ - $C_{20}$ -Alkenyl,  $C_6$ - $C_{20}$ -Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest und je zwei geminale Reste  $R^{6A}$  auch zu einem fünf- oder sechsgliedrigen Ring verbunden sein können.

4. Monocyclopentadienylkomplexe nach den Ansprüchen 1 bis 3, worin das Cyclopentadienylsystem Cp zusammen mit -Z-A- die Formel (IV) hat:



worin die Variablen folgende Bedeutung besitzen:

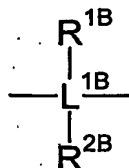
$E^{1A}$ - $E^{5A}$  Kohlenstoff oder maximal ein  $E^{1A}$  bis  $E^{5A}$  Phosphor,

$R^{1A}$ - $R^{4A}$  unabhängig voneinander Wasserstoff,  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkyl,  $C_2$ - $C_{20}$ -Alkenyl,  $C_6$ - $C_{20}$ -Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest,  $NR^{6A}_2$ ,  $N(SiR^{6A}_3)_2$ ,  $OR^{6A}$ ,  $OSiR^{6A}_3$ ,  $SiR^{6A}_3$ , wobei die organischen Reste  $R^{1A}$ - $R^{4A}$  auch durch Halogene substituiert sein können und je zwei vicinale Reste  $R^{1A}$ - $R^{4A}$  auch zu einem fünf- oder sechsgliedrigen Ring verbunden sein können, und/oder dass zwei vicinale Reste  $R^{1A}$ - $R^{4A}$  zu einem Heterocyclus verbunden sind, welcher mindestens ein Atom aus der Gruppe N, P, O oder S enthält

$R^{6A}$  unabhängig voneinander Wasserstoff,  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkyl,  $C_2$ - $C_{20}$ -Alkenyl,  $C_6$ - $C_{20}$ -Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest und je zwei geminale Reste  $R^{6A}$  auch zu einem fünf- oder sechsgliedrigen Ring verbunden sein können,

A ein unsubstituiertes, substituiertes oder kondensiertes, heteroaromatisches Ringsystem,

Z eine Brücke zwischen A und Cp der Formel



ist, wobei

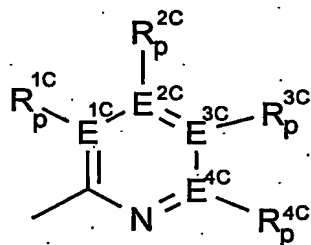
$L^{1B}$  unabhängig voneinander Kohlenstoff oder Silizium bedeutet,

$R^{1B}$   $C_2$ - $C_{20}$ -Alkyl,  $C_2$ - $C_{20}$ -Alkenyl,  $C_6$ - $C_{20}$ -Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest oder  $SiR^{3B}_3$  bedeutet, wobei der organische Reste  $R^{1B}$  auch durch Halogene substituiert sein kann und  $R^{1B}$  und A auch zu einem fünf- oder sechsgliedrigen Ring verbunden sein können,

$R^{2B}$  Wasserstoff,  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkyl,  $C_2$ - $C_{20}$ -Alkenyl,  $C_6$ - $C_{20}$ -Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest oder  $SiR^{3B}_3$  bedeutet, wobei der organische Reste  $R^{2B}$  auch durch Halogene substituiert sein kann und  $R^{2B}$  und A auch zu einem fünf- oder sechsgliedrigen Ring verbunden sein können und

$R^{3B}$  unabhängig voneinander Wasserstoff,  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkyl,  $C_2$ - $C_{20}$ -Alkenyl,  $C_6$ - $C_{20}$ -Aryl oder Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest bedeutet und je zwei Reste  $R^{3B}$  auch zu einem fünf- oder sechsgliedrigen Ring verbunden sein können.

5. Monocyclopentadienylkomplexe nach den Ansprüchen 1 bis 4, worin A die Formel (III) hat:



(III)

, wobei

$E^{1C}$ - $E^{4C}$  Kohlenstoff oder Stickstoff ist,

$R^{1C}$ - $R^{4C}$  unabhängig voneinander Wasserstoff,  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkyl,  $C_2$ - $C_{20}$ -Alkenyl,  $C_6$ - $C_{20}$ -Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest oder  $SiR^{5C}_3$  bedeutet, wobei die organischen Reste  $R^{1C}$ - $R^{4C}$  auch durch Halogene oder

Stickstoff und weitere  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkyl,  $C_2$ - $C_{20}$ -Alkenyl,  $C_6$ - $C_{20}$ -Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest oder  $SiR^{5C}_3$  substituiert sein können und je zwei vicinale Reste  $R^{1C}$ - $R^{4C}$  oder  $R^{1C}$  und Z auch zu einem fünf- oder sechsgliedrigen Ring verbunden sein können,

5

$R^{5C}$  unabhängig voneinander Wasserstoff,  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkyl,  $C_2$ - $C_{20}$ -Alkenyl,  $C_6$ - $C_{20}$ -Aryl oder Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest bedeutet und je zwei Reste  $R^{5C}$  auch zu einem fünf- oder sechsgliedrigen Ring verbunden sein können und

10

p 0 ist, wenn  $E^{1C}$ - $E^{4C}$  gleich Stickstoff bedeutet und 1 ist, wenn  $E^{1C}$ - $E^{4C}$  gleich Kohlenstoff bedeutet.

15

6. Monocyclopentadienylkomplexe nach den Ansprüchen 1 bis 5, worin  $L^{1B}$  Kohlenstoff ist.

7. Monocyclopentadienylkomplexe nach den Ansprüchen 1 bis 6, worin Z gleich  $-CH(C_6H_5)-$  ist.

20

8. Katalysatorsystem zur Olefinpolymerisation, enthaltend

A) mindestens einen Monocyclopentadienylkomplex gemäss den Ansprüchen 1 bis 7,

B) optional einen organischen oder anorganischen Träger,

25

C) optional eine oder mehrere aktivierende Verbindungen,

D) optional weitere zur Olefinpolymerisation geeignete Katalysatoren und

30

E) optional eine oder mehrere Metallverbindungen der Gruppe 1, 2 oder 13 des Periodensystems.

35

9. Vorpolymerisiertes Katalysatorsystem, enthaltend ein Katalysatorsystem nach Anspruch 8 und hinzupolymerisiert ein oder mehrere lineare  $C_2$ - $C_{10}$ -1-Alkene im Massenverhältnis von 1:0,1 bis 1:1000 bezogen auf das Katalysatorsystem.

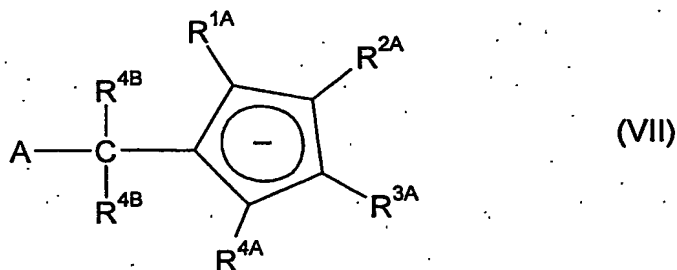
10. Verwendung eines Katalysatorsystems nach den Ansprüchen 8 oder 9 zur Polymerisation oder Copolymerisation von Olefinen.

40

11. Verfahren zur Herstellung von Polyolefinen durch Polymerisation oder Copolymerisation von Olefinen in Gegenwart eines Katalysatorsystems nach den Ansprüchen 8 oder 9.



## 12. Verfahren zur Darstellung von Cyclopentadienylsystem-Anionen Formel (VII),



worin die Variablen folgende Bedeutung besitzen:

$R^{1A}-R^{4A}$  unabhängig voneinander Wasserstoff,  $C_1-C_{20}$ -Alkyl,  $C_2-C_{20}$ -Alkenyl,  $C_6-C_{20}$ -Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest,  $NR^{6A}_2$ ,  $N(SiR^{6A}_3)_2$ ,  $OR^{6A}$ ,  $OSiR^{6A}_3$ ,  $SiR^{6A}_3$ , wobei die organischen Reste  $R^{1A}-R^{4A}$  auch durch Halogene substituiert sein können und je zwei vicinale Reste  $R^{1A}-R^{4A}$  auch zu einem fünf- oder sechsgliedrigen Ring verbunden sein können, und/oder dass zwei vicinale Reste  $R^{1A}-R^{4A}$  zu einem Heterocyclus verbunden sind, welcher mindestens ein Atom aus der Gruppe N, P, O oder S enthält,

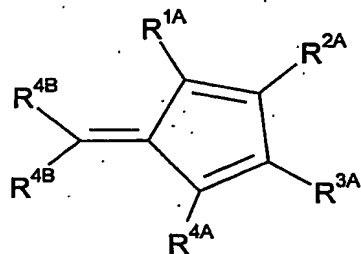
$R^{6A}$  unabhängig voneinander Wasserstoff,  $C_1-C_{20}$ -Alkyl,  $C_2-C_{20}$ -Alkenyl,  $C_6-C_{20}$ -Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest und je zwei geminale Reste  $R^{6A}$  auch zu einem fünf- oder sechsgliedrigen Ring verbunden sein können,

A ein unsubstituiertes, substituiertes oder kondensiertes, heteroaromatisches Ringsystem,

$R^{4B}$  unabhängig voneinander Wasserstoff,  $C_1-C_{20}$ -Alkyl,  $C_2-C_{20}$ -Alkenyl,  $C_6-C_{20}$ -Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest oder  $SiR^{3B}_3$  bedeutet, wobei die organischen Reste  $R^{4B}$  auch durch Halogene substituiert sein können und je zwei geminale oder vicinale Reste  $R^{4B}$  auch zu einem fünf- oder sechsgliedrigen Ring verbunden sein können und

$R^{3B}$  unabhängig voneinander Wasserstoff,  $C_1-C_{20}$ -Alkyl,  $C_2-C_{20}$ -Alkenyl,  $C_6-C_{20}$ -Aryl oder Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest bedeutet und je zwei Reste  $R^{3B}$  auch zu einem fünf- oder sechsgliedrigen Ring verbunden sein können,

dadurch gekennzeichnet daß, es die Schritte a) oder a') umfaßt, wobei in Schritt a) ein A<sup>-</sup>-Anion mit einem Fulven der Formel (VIIIa) umgesetzt wird



(VIIIa)

und wobei

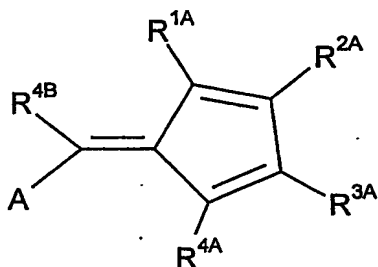
in Schritt a') eine Organometall-Verbindung  $R^{4B}M^BX^B$ , worin

$M^B$  ein Metall der Gruppe 1 oder 2 des Periodensystems der Elemente,

$X^B$  Halogen,  $C_1$ - $C_{10}$ -Alkyl, Alkoxy mit jeweils 1 bis 20 C-Atomen im Alkylrest und/oder 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest, oder  $R^{2B}$  und

b 0 ist, wenn  $M^B$  ein Metall der Gruppe 1 des Periodensystems der Elemente ist und 1 ist, wenn  $M^B$  ein Metall der Gruppe 2 des Periodensystems der Elemente ist,

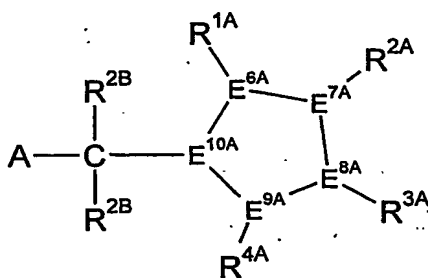
mit einem Fulven der Formel (VIIIb)



(VIIIb)

umgesetzt wird.

13. Verfahren zur Herstellung von Cyclopentadiensystemen der Formel (VIIa),



(VIIa)

worin die Variablen folgende Bedeutung haben:

$E^{6A}-E^{10A}$  Kohlenstoff, wobei jeweils vier benachbarte  $E^{6A}-E^{10A}$  ein konjugiertes Diensystem bilden und das verbleibende der  $E^{6A}-E^{10A}$  zusätzlich einen Wasserstoff trägt,

$R^{1A}$ - $R^{4A}$  unabhängig voneinander Wasserstoff,  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkyl,  $C_2$ - $C_{20}$ -Alkenyl,  $C_6$ - $C_{20}$ -Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest,  $NR^{6A}_2$ ,  $N(SiR^{6A}_3)_2$ ,  $OR^{6A}$ ,  $OSiR^{6A}_3$ ,  $SiR^{6A}_3$ , wobei die organischen Reste  $R^{1A}$ - $R^{4A}$  auch durch Halogene substituiert sein können und je zwei vicinale Reste  $R^{1A}$ - $R^{4A}$  auch zu einem fünf- oder sechsgliedrigen Ring verbunden sein können, und/oder dass zwei vicinale Reste  $R^{1A}$ - $R^{4A}$  zu einem Heterocyclus verbunden sind, welcher mindestens ein Atom aus der Gruppe N, P, O oder S enthält,

$R^{6A}$  unabhängig voneinander Wasserstoff,  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkyl,  $C_2$ - $C_{20}$ -Alkenyl,  $C_6$ - $C_{20}$ -Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest und je zwei geminale Reste  $R^{6A}$  auch zu einem fünf- oder sechsgliedrigen Ring verbunden sein können.

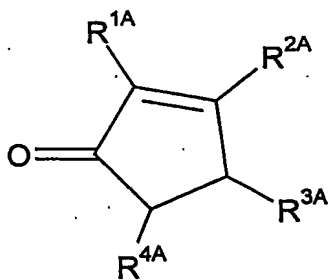
A ein unsubstituiertes, substituiertes oder kondensiertes, heteroaromatisches Ringsystem,

$R^{2B}$  unabhängig voneinander Wasserstoff,  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkyl,  $C_2$ - $C_{20}$ -Alkenyl,  $C_6$ - $C_{20}$ -Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest oder  $SiR^{3B}_3$  bedeutet, wobei die organischen Reste  $R^{2B}$  auch durch Halogene substituiert sein können und  $R^{2B}$  und A auch zu einem fünf- oder sechsgliedrigen Ring verbunden sein können,

$R^{3B}$  unabhängig voneinander Wasserstoff,  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkyl,  $C_2$ - $C_{20}$ -Alkenyl,  $C_6$ - $C_{20}$ -Aryl oder Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest bedeutet und je zwei Reste  $R^{3B}$  auch zu einem fünf- oder sechsgliedrigen Ring verbunden sein können,

dadurch gekennzeichnet, dass es den folgenden Schritt enthält:

a") die Umsetzung eines  $A-CR^{2B}R^{3B}$ -Anions mit einem Cyclopentenon-System der Formel (IX)



(IX).

## Monocyclopentadienylkomplexe

### Zusammenfassung

5

Monocyclopentadienylkomplexe, in welchen das Cyclopentadienyl-System mindestens ein über eine spezifische Brücke gebundenes unsubstituiertes, substituiertes oder kondensiertes, heteroaromatisches Ringsystem trägt, ein Katalysatorsystem enthaltend mindestens einen der Monocyclopentadienylkomplexe, die Verwendung des Katalysatorsystems zur Polymerisation oder Copolymerisation von Olefinen und ein Verfahren zur Herstellung von Polyolefinen durch Polymerisation oder Copolymerisation von Olefinen in Gegenwart des Katalysatorsystems und damit erhältliche Polymere.

10

15

20

25

30

35

40